

Gerhard Wilhelmi

DIE REAKTION VON MONOGERMAN MIT CALCIUM
IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

Frankfurt am Main 1962

Die Reaktion von Monogerman mit Calcium
in flüssigem Ammoniak
=====

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades.
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Gerhard Wilhelmi
aus Frankfurt am Main

1 9 6 2

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter: Prof. Dr. P. Royen
 2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fischer
- Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1962

Inhaltsverzeichnis

Erster Teil

Darstellung und Eigenschaften von Calciumdihydrogengermanid-

traammoniakat $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

	Seite
I. Literaturübersicht.....	7
II. Darstellung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak und dessen Zersetzung mit Ammoniumbromid.....	8
III. Der Verlauf der thermischen Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	12
IV. Die thermische Zersetzung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zwischen 0° und 80°C	15
V. Die Überführung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in eine Mischung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ + Ge beim Erhitzen auf 140°C	19
VI. Die Reaktion von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit 1 Ge zwischen 140° und 350°C	22
VII. Versuch zur Erhöhung der Ausbeute an CaGeN_2 durch Erhitzen auf 500°C	26
VIII. Die Überführung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ + Ge in eine Mischung von Calciumgermanid und Calciumimid beim Erhitzen auf 950°C	34
IX. Apparatur und Versuchsmethodik.....	40
1. Apparatur.....	40
2. Die verwendeten Substanzen.....	40
3. Versuchstechnik.....	41
4. Röntgenapparatur.....	43

	Seite
X. Beschreibung der Versuche.....	44
1. Die Darstellung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak.....	44
2. Beweis der Gültigkeit von Gleichung (5), Seite 9	46
3. Nachweis der Zwischenbildung von GeH	48
XI. Röntgenographische Untersuchung der bei der thermischen Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entstehenden Substanzen.....	50

Zweiter Teil

Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Calcium-

amid. Chemische Reaktion mit Germanium

I. Einleitung und Literaturübersicht.....	52
II. Die Darstellung von Calciumamid $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	54
III. Das Röntgendiagramm des Calciumamids und seine Indizierung.....	58
IV. Die thermische Zersetzung von Calciumamid zu Calciumimid.....	59
V. Die Reaktion einer Mischung von Calciumamid und Germanium beim Erhitzen auf 500°C	62
VI. Erhitzen einer Mischung von Calciumimid und Germanium in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C	68
VII. Erhitzen einer Mischung von Calciumamid und Germanium auf 950°C	70
VIII. Röntgenographische Untersuchung der beim Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Calciumamid und Germanium entstehenden Substanzen.....	73

Zusammenfassung.....	74
Literaturverzeichnis.....	78

Erster Teil

Darstellung und Eigenschaften von Calciumdihydrogengermanidetraammoniakat $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

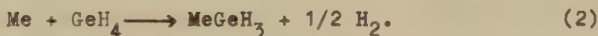
=====

I. Literaturübersicht

Bereits 1894 bzw. 1906 gelang JOANNIS ¹⁾ die Darstellung definierter Dihydrogenphosphide des Natriums und Kaliums durch Einwirkung von Phosphin auf die in flüssigem Ammoniak gelösten Metalle nach der Gleichung:



KRAUS und Mitarbeiter übertrugen diese Reaktion auf die Darstellung von Hydrogengermaniden. Es gelang ihnen, durch langsames Durchleiten von GeH_4 durch eine Lösung von Natrium bzw. Kalium in flüssigem Ammoniak NaGeH_3 ²⁾ bzw. KGeH_3 ³⁾ herzustellen gemäß



Über Versuche zur Darstellung von Erdalkalihydrogengermaniden ist bisher nichts bekannt geworden.

Durch thermische Zersetzung von Natrium- und Kaliumtrihydrogengermanid NaGeH_3 bzw. KGeH_3 erhielten KRAUS und Mitarbeiter die wasserstofffreien Germanide NaGe ²⁾ und KGe ³⁾, die man nach DENNIS und SKOW ⁴⁾ bzw. HOHMANN ⁵⁾ auch unmittelbar aus den Elementen darstellen kann.

II. Darstellung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak und dessen Zersetzung mit Ammoniumbromid (vgl. Seite 44-47)

Eine gewogene Calciummenge wurde in flüssigem Ammoniak gelöst und mit der äquivalenten Menge Monogerman GeH_4 umgesetzt. Im Gegensatz zu den Arbeiten von KRAUS und Mitarbeitern (l.c.) wurde das GeH_4 nicht bis zur Entfärbung durch die ammoniakalische Calciumlösung geleitet, sondern das in fl. Ammoniak gelöste Metall im abgeschlossenen System mit einer bestimmten Menge GeH_4 umgesetzt. Die bei der Reaktion entwickelte Wassermenge zeigt, daß die Reaktion nach der Gleichung

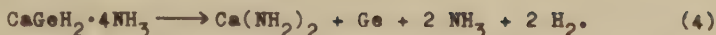


verläuft (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 3).

Die Bildung von $\text{Ca}(\text{GeH}_3)_2$ ist bei den angewandten GeH_4 -Überschüssen vernachlässigbar klein. Dies zeigt die nach der thermischen Zersetzung der gebildeten Substanz durchgeführte Bestimmung des in ihr enthaltenen Germaniums (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 5).

Die gebildete Substanz ist in flüssigem Ammoniak schwer löslich und scheidet sich als weißer Bodenkörper ab. Durch vorsichtiges Erwärmen auf -20°C unter Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein weißes, mikrokristallines Pulver erhalten. Bereits bei 0°C färbt sich die Substanz gelb unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung. Auf Grund der Gewichtszunahme bei der Reaktion wurde die gebildete Substanz als Tetraammoniakat des Calciumdihydrogengermanids identifiziert (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 6). In Übereinstimmung mit dieser Zusammensetzung erhält man bei der in Abschnitt V näher beschriebenen thermischen Zersetzung bis 140°C eine äquivalente Mischung von Cal-

ciumamid und Germanium gemäß



Das experimentell gefundene Gewicht des Reaktionsproduktes war immer etwas größer, als man nach der Bildung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ erwarten sollte. Es entsprach etwa der Formel $\text{CaGeH}_2 \cdot 4,3\text{NH}_3$.

Die von dem Tetraammoniakat zurückgehaltenen 0,3 Mole NH_3 wurden beim Erhitzen auf 140°C mit abgegeben, d. h. es wurden pro Mol eingesetzter Substanz etwa 2,3 statt 2 Mole NH_3 entwickelt (vgl. Tab. 2, S. 11, Reihe 3). $\text{CaGeH}_2 \cdot 4,3\text{NH}_3$ wird anschließend als " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " bezeichnet.

Die Behandlung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " mit Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak führt in Analogie zu dem von KRAUS und CARNEY ²⁾ beobachteten Verhalten des NaGeH_3 zur Zersetzung des Germanids unter GeH_4 -Entwicklung gemäß der Gleichung (vgl. S. 46)



Tabelle 1

Präparat	a	b	c	d	e	f	g	h
1 Eingewogene Menge Rohcalcium	81,9 2,043	78,8 1,967	82,9 2,068	83,5 2,083	85,4 2,131	79,5 1,984	58,0 1,447	74,8 1,866
2 Eingesetzte Menge Monogerman	2,080	1,971	2,097	2,11 ^u	2,113	1,994	1,436	1,868
3 Entwickelte Menge Wasserstoff	1,968	1,896	1,995	2,003	2,075	1,919	1,392	1,793
4 Im Rohcalcium als Me- tall vorliegendes Ca	1,968 96,3	1,896 96,4	1,995 96,5	2,003 96,2	2,075 97,4	1,919 96,7	1,392 96,2	1,793 96,1
5 Gefundene Menge Germanium	143,2 1,97	135,3 1,86	141,9 1,96	146,4 2,02	147,8 2,04	137,3 1,89	-	-
6 $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in mg	359,8 369,1	346,6 362,0	364,7 377,1	366,2 382,3	379,4 386,3	350,8 364,4	254,5 263,7	327,8 338,9
7 " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " mmol(3)	1,968	1,896	1,995	2,003	2,075	1,919	1,392	1,793

(1) Gemeint ist die Germaniummenge, die im Verlauf der mit dem " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " durchzuführenden Untersuchungen insgesamt gravimetrisch gefunden wurde.

(2) Die analytisch gefundene Germaniummenge ist innerhalb der Fehlergrenzen der Germaniumanalyse der entwickelten Wasserstoffmenge äquivalent. Eine merkliche Mitbildung von $\text{Ca}(\text{GeH}_3)_2$ hätte das Verhältnis von H_2 zu Ge in analytisch erfaßbarer Weise beeinflusst. Deshalb wurde zur Berechnung der theoretischen $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ -Menge die dem entwickelten Wasserstoff äquivalente GeH_4 -Menge verwendet.

(3) Die gebildete Menge an " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " entspricht der entwickelten H_2 -Menge (vgl. Anmerkung 2).

Tabelle 2

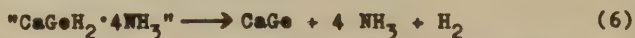
Präparat	a	b	c	d	e
1 Eingesetzte Menge " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ "	1,968	1,896	1,995	2,003	2,075
2 Beim Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C entwickelte Menge NH_3 in mmol	3,936 4,433	3,792 4,496	3,990 4,608	4,006 4,727	4,150 4,570
3 Beim Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C pro Mol Tetraammoniakat entwickelte Menge NH_3	2,25	2,37	2,31	2,36	2,20

(1) Vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 7.

(2) Vgl. Tab. 5, S. 21, Reihe 3.

III. Der Verlauf der thermischen Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$

" $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " wurde im Laufe von einigen Stunden auf 500°C erhitzt und 24 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei wurde nicht Calciumgermanid CaGe erhalten, dessen Entstehung in Analogie zu der unter NaGe -Bildung verlaufenden thermischen Zersetzung des NaGeH_3 ²⁾ erwartet wurde. Es wurde vielmehr neben Stickstoff, dessen Bildung auf die thermische Zersetzung des entwickelten Ammoniaks zurückgeführt wurde, weniger Ammoniak und weit mehr Wasserstoff entwickelt, als man auf Grund der erwarteten Reaktion



finden sollte (vgl. Tab. 3, S. 13, Reihe 3-6). Auch das bei der Zersetzung des Bodenkörpers mit verd. Salzsäure nicht zu beobachtende Entstehen des gelben GeH_2 , das nach ROYEN und SCHWARZ⁶⁾ bei der Hydrolyse von CaGe auftritt, beweist, daß Gl. (6) zur Beschreibung der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nicht geeignet ist. Ein Teil des in dem Zersetzungsprodukt befindlichen Germaniums wurde vielmehr in der sauren Lösung gefunden; das restliche Germanium bildete, röntgenographisch identifizierbar, in elementarer, schwarzer Form den HCl -unlöslichen Rückstand.

Tabelle 3

	Präparat		f
1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	1,984
2	Eingesetzte Menge "CaGeH ₂ ·4NH ₃ "	mmol	1,919
3	NH ₃ -Menge nach Gl.(6)	mmol	7,676
4	Entwickelte Menge NH ₃	mmol(1)	5,574
5	H ₂ -Menge nach Gl.(6)	mmol	1,919
6	Entwickelte Menge H ₂	mmol	5,294
7	Gewichtsabnahme in mg	theor.(2) gef.	105,6 104,3
8	Stickstoffgehalt der auf 500°C erhitzten Substanz	mat	2,825
9	Ge in Lösung	mat	0,72
10	Gefundene Menge Ca	mat	1,97
11	Ge im Rückstand	mat	1,17
12	Gesamtmenge Ge	mat	1,89

(1) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.

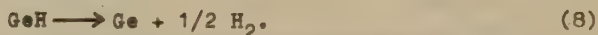
(2) Unter der theoretischen Gewichtsabnahme ist die aus Menge und Zusammensetzung des beim Erhitzen entwickelten Gases berechnete zu verstehen.

Zur Untersuchung der bei der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auftretenden Reaktionen wurden die bei dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen auftretenden Gewichtsverluste bestimmt, die entwickelten Gase untersucht und gravimetrische bzw. volumetrische Calcium-, Germanium- und Stickstoffbestimmungen durchgeführt. Von einigen der bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Substanzen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Diese Untersuchungen bewiesen folgenden Reaktionsablauf:

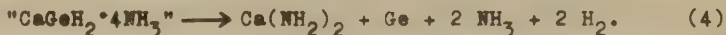
Von etwa 0° bis etwa 80°C :



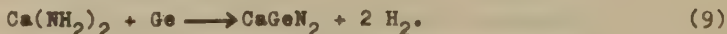
Von etwa 80° bis 140°C :



Von etwa 0° bis 140°C :



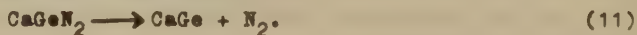
Von 140° bis 500°C :



Oberhalb 200°C :



Von etwa 500° bis etwa 1000°C :



In den folgenden Abschnitten wird berichtet, wie das Auftreten der durch die Gleichungen (7) bis (11) beschriebenen Reaktionen im Verlauf der thermischen Zersetzung von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nachgewiesen wurde.

IV. Die thermische Zersetzung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zwischen 0° und 80°C (vgl. Seite 48)

Ein isothermer Abbau des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " bei 0°C ist nicht durchführbar, da sich der Körper bereits bei dieser Temperatur langsam unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung zersetzt. Diese irreversible Zersetzung ist mit einer allmählichen Gelbfärbung verbunden. Bei Zimmertemperatur färbt sich die Substanz zunächst gelb, dann braun. Diese Braunfärbung ließ das Entstehen von Germaniummonohydrid GeH vermuten, dessen Auftreten als braune amorphe Substanz bei der Hydrolyse von Alkaligermaniden bereits von mehreren Autoren^{2,4,5)} beschrieben wurde.

Zum Beweis für das Entstehen von GeH wurde " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " in einer geschlossenen Apparatur 8 Tage auf 50°C erhitzt. Nach der Untersuchung des hierbei entwickelten Gases und Zersetzung des noch nicht zerfallenen " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " mit NH_4Br in fl. Ammoniak nach Gl. (5) wurde das Ammoniak abgedampft. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde das unlösliche braune Produkt abfiltriert, getrocknet, bei 500°C thermisch zersetzt und das entwickelte Gas analysiert. Das Röntgendiagramm des bei dem Erhitzen entstandenen schwarzen Rückstandes zeigte nur die Linien des Germaniums. Durch die bei der thermischen Zersetzung entwickelte Wasserstoffmenge und das Ergebnis der Germaniumanalyse des Zersetzungsrückstandes ließ sich die braune Substanz als GeH identifizieren (vgl. Tab. 4, S. 18, Reihe 8, 10-11).

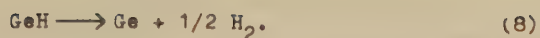
Die bei dem Erhitzen des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 50°C entwickelte Wasserstoffmenge entsprach derjenigen, die man auf Grund der gefundenen GeH -Menge bei der Bildung von GeH nach Gl. (7)

erhalten sollte. Die entwickelte Ammoniakmenge lag dagegen um 5 % über der bei Ablauf der Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nach Gl. (7) erwarteten (vgl. Tab. 4, S. 18, Reihe 3-6). Dies hat seinen Grund in der schon in Abschnitt II erwähnten kleinen NH_3 -Menge, die von dem $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bei -20°C zurückgehalten und beim Erwärmen mit abgegeben wird.

Aus der entwickelten Wasserstoffmenge bzw. der Menge des gebildeten GeH geht hervor, daß nach achttägigem Erhitzen auf 50°C bei ständig abnehmender Geschwindigkeit der Gasentwicklung rund 60 % des eingesetzten " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " gemäß Gl. (7) zerfallen sind (vgl. Tab. 4, S. 18, Reihe 10).

Das Vorliegen von etwa 40 % unzersetztem " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nach dem Erhitzen auf 50°C ist folgendermaßen zu erklären. Während der Untersuchung des beim Erhitzen auf 50°C entwickelten Gases wurde die Substanz auf -20°C gekühlt, um die Zersetzung gemäß Gl. (7) einzufrieren. Bei dieser Temperatur ist aber die NH_3 -Tension des Tetraammoniakats schon so klein, daß bei der Zusammensetzung $\text{CaGeH}_2 \cdot 4,3\text{NH}_3$ kein NH_3 mehr an eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kältefalle abgegeben wird. (vgl. Abschnitt II).

Eine vollständige Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " zu Calciumamid und Germaniummonohydrid läßt sich durch Erhitzen auf 50°C nicht erreichen, da die Geschwindigkeit der irreversiblen Zersetzung im Laufe der Zeit immer mehr abnimmt. Führt man aber die oben beschriebenen Untersuchungen nach fünftägigem Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 80°C durch, so zeigt die zu geringe Wasserstoffentwicklung bei der thermischen Zersetzung der braunen Substanz (vgl. Tab. 4, S. 18, Reihe 11), daß bei 80°C bereits teilweise Zersetzung des GeH erfolgt nach



Das Debyeogramm des mehrere Tage auf 50°C erhitzten

"CaGeH₂·4NH₃" zeigt infolge der Anwesenheit eines größeren Anteils an röntgenamorphem GeH keine Reflexe.

Tabelle 4

	Präparat		g (50°C)	h (80°C)
1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	1,447	1,866
2	Eingesetzte Menge "CaGeH ₂ ·4NH ₃ "	mmol	1,392	1,793
3	NH ₃ -Menge nach Gl. (7)	mmol(1)	1,68	2,90
4	Entwickelte Menge NH ₃	mmol	1,746	3,214
5	H ₂ -Menge nach Gl. (7)	mmol	1,26	2,18
6	Entwickelte Menge H ₂	mmol	1,228	2,147
7	Menge an brauner Substanz	mg	61,9	109,3
8	Beim Erhitzen der braunen Sub- stanz entwickelte Menge H ₂	mmol	0,424	0,685
9	Gewichtsabnahme in mg	theor.(2)	0,9	1,4
		gef.(2)	1,2	2,0
10	Beim Erhitzen der braunen Sub- stanz zurückbleibende Menge Ge	mat	0,84	1,45
		% des "CaGeH ₂ ·4NH ₃ "	60,3	80,9
11	Wasserstoff-Germanium-Verhält- nis der braunen Substanz		1,01	0,94

(1) Der hier angegebene Wert wurde mit Hilfe des in der abfiltrierten braunen Substanz gefundenen Germaniums berechnet.

(2) Unter der theoretischen Gewichtsabnahme ist die aus der entwickelten Wasserstoffmenge berechnete zu verstehen. Die gegenüber der theoretisch berechneten zu hoch gefundene Gewichtsabnahme ist auf die Entwicklung von Spuren mit flüssigem Stickstoff kondensierbarer Gase zurückzuführen (vgl. S. 49).

V. Die Überführung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in eine Mischung von
 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ beim Erhitzen auf 140°C

" $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " wurde im Laufe von einigen Stunden auf 140°C erwärmt und 4 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Bei weiterem 24-stündigem Erhitzen auf 140°C ändert sich die Menge des entwickelten Gases nur noch sehr geringfügig. Der überwiegende Teil der bis 140°C entwickelten Gasmenge wird zwischen 0° und 80°C frei, da in diesem Temperaturbereich die durch Gl. (7) beschriebene, mit starker Gasentwicklung verbundene Reaktion etwa zu 80 % abläuft (vgl. Abschnitt IV).

Die noch zwischen etwa 0° und 140°C abspielende Bruttoreaktion wird durch Gleichung (4) (vgl. S. 9) beschrieben. Das Vorliegen einer äquivalenten Menge von Calciumamid und Germanium nach dem Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C wurde zunächst durch Wägung der gebildeten Substanz gezeigt (vgl. Tab. 5, S. 21, Reihe 5). Menge und Zusammensetzung des beim Erhitzen auf 140°C entwickelten Gases beweisen ebenfalls den Verlauf der Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nach Gl. (4) (vgl. Tab. 5, S. 21, Reihe 3-4). Die gefundene NH_3 -Menge war etwas größer, als man nach Gl. (4) erwarten sollte. Das zuviel entwickelte NH_3 entsprach der von der Substanz bei -20°C über die Zusammensetzung $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ hinaus zurückgehaltenen NH_3 -Menge (etwa 0,3 Mol) (vgl. Abschnitt II). Außerdem wurden zwei der bei 140°C erhaltenen Substanzen mit verd. Salzsäure zersetzt und im sauren Auszug Stickstoff und Calcium bestimmt. In Übereinstimmung mit dem Verlauf der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nach Gl. (4) wurde das gesamte eingesetzte Calcium in dem sauren Auszug nachgewiesen und für das Stickstoff-Calciumverhältnis

der Wert 2 gefunden (vgl. Tab. 5, S. 21, Reihe 6-8). Das Röntgendiagramm des in Salzsäure unlöslichen schwarzen Rückstandes zeigt keine Reflexe. Beim Erhitzen dieses Rückstandes auf 500°C im Vakuum wird kein Gas entwickelt. Der erhitzte, gewichtskonstant gebliebene Rückstand zeigt aber ein Röntgendiagramm, dessen Linien mit denen des Germaniums identisch sind. Bei dem HCl-unlöslichen, schwarzen Rückstand handelt es sich also um röntgenamorphes Germanium. Die Menge dieses Germaniums entspricht quantitativ dem im eingesetzten " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " enthaltenen (vgl. Tab. 5, S. 21, Reihe 9).

Das Debyeogramm der beim Erhitzen auf 140°C gebildeten Substanz zeigt keine Reflexe. Dagegen enthält die Pulveraufnahme der Substanz, die man bei langsamem Erhitzen der aus " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " nach Gl. (4) erhaltenen Mischung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Ge in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C erhält, die Linien des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (vgl. Tab. 11, S. 50).

Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse ist die Bildung von Calciumamid und Germanium gemäß Gl. (4) als Zwischenprodukte bei der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " gesichert.

Tabelle 5

	Präparat		a	b	c	d	e
1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	2,043	1,967	2,068	2,083	2,131
2	Eingesetzte Menge "CaGeH ₂ ·4NH ₃ "	mmol	1,968	1,896	1,995	2,003	2,075
3	Entwickelte Menge NH ₃ in mmol	theor.(1) gef.	3,936 4,433	3,792 4,496	3,990 4,608	4,006 4,727	4,150 4,570
4	Entwickelte Menge H ₂ in mmol	theor.(1) gef.	3,936 3,816	3,792 3,739	3,990 3,893	4,006 4,081	4,150 4,087
5	Ca(NH ₂) ₂ + Ge in mg	theor.(1) gef.	284,8 283,3	274,4 274,3	288,7 289,1	289,9 294,1	300,3 299,5
6	Stickstoffgehalt der Substanz in mat	theor.(1) gef.	3,936 3,965	3,792 3,800	-	-	-
7	Gefundene Menge Ca	mat	2,01	1,94	-	-	-
8	Stickstoff/Calciumverhältnis(2)		2,02	2,01	-	-	-
9	Ge im Rückstand	mat	1,97	1,86	-	-	-

- (1) Die theoretischen Werte sind, ausgehend von der Menge des eingesetzten "CaGeH₂·4NH₃", unter der Annahme berechnet, daß vollständige Zersetzung des "CaGeH₂·4NH₃" nach Gl. (4) zu einer äquimolekularen Mischung von Ca(NH₂)₂ und Ge stattfindet.
- (2) Gemeint ist das Verhältnis von Stickstoff zum Metallgehalt des eingesetzten Calciums. Dieser entspricht der gebildeten Menge an "CaGeH₂·4NH₃".

VI. Die Reaktion von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit 1 Ge zwischen 140° und 350°C

Eine durch mehrtägiges Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C erhaltene äquivalente Mischung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Ge wurde im Laufe von 11 Tagen von 140° auf 350°C erhitzt. Das hierbei entwickelte Gas besteht nur aus Ammoniak und Wasserstoff. Die durch Wägung vor und nach dem Erhitzen bestimmte Gewichtsabnahme entspricht der aus der entwickelten Gasmenge berechneten. Das Ammoniak stammt aus der von HARTMANN, FRÖHLICH und EBERT⁷⁾ beobachteten, beim Erhitzen von Calciumamid eintretenden Zersetzung gemäß



unter Bildung von thermisch sehr stabilem Calciumimid.

Beim Behandeln der durch Erhitzen bis 350°C gebildeten Substanz mit verd. Salzsäure bleibt wieder ein schwarzer, aus Germanium bestehender Rückstand übrig. Etwa 40 % des gesamten Germaniums befinden sich aber in der salzsauren Lösung (vgl. Tab. 6, S. 25, Reihe 6). Es hat also offensichtlich eine chemische Reaktion zwischen dem nach dem Erhitzen auf 140°C vorliegenden Calciumamid und dem elementaren Germanium stattgefunden, mit der die Wasserstoffentwicklung oberhalb 140°C zusammenhängen muß. Ein Vergleich der Menge des mit dem Calciumamid in Reaktion getretenen Germaniums mit dem bei dieser Reaktion entwickelten Wasserstoff zeigt, daß auf ein in chemische Reaktion getretenes Germaniumatom 2 Moleküle Wasserstoff gebildet werden. Auf Grund dieses Verhältnisses läuft die Reaktion zwischen Calciumamid und Germanium nach folgender Gleichung ab



Es bildet sich also die Verbindung von Calcium mit Germanium und Stickstoff im Atomverhältnis 1 : 1 : 2, in der man das Germaniumanalogon der Verbindungen CaCN_2 und $\text{CaSiN}_2^x)$ erblicken kann.

Eine ähnliche Reaktion ist bisher nur vom Kaliumamid bekannt, das nach FERNELIUS und BERGSTROM¹²⁾ mit Ge bei 375°-400°C unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer Mischung von KHGeN_2 und $\text{GeNK} \cdot \text{NH}_3$ reagieren soll. Röntgenographische Untersuchungen wurden von diesen Autoren nicht durchgeführt.

Außer dem Germanium wurde aus der sauren Lösung der noch in der bei 350°C gebildeten Substanz enthaltene Stickstoff und das Calcium bestimmt. Die gefundene Stickstoffmenge entspricht der Differenz aus dem im eingesetzten $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ enthaltenen und dem beim Erhitzen als NH_3 entwickelten Stickstoff (vgl. Tab. 6, S. 25, Reihe 1,2,5).

Der beim Erhitzen von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ auf

350°C entstehende Bodenkörper ent-

hält etwa 40 Mol-% CaGeN_2 , 22 Mol-% CaNH , 38 Mol-%

 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und 60 Atom-% elementares Ge.

x) Die Reindarstellung des CaSiN_2 ist umstritten. Nach WÖHLER⁸⁾ entsteht bei der Azotierung von Calciumsilicid CaSi bei 1000°C eine Mischung von Calciumsilicocyanamid CaSiN_2 , Calciumsilicocyanid $\text{Ca}(\text{SiN})_2$, Siliciumnitrid Si_3N_4 und Calciumnitrid Ca_3N_2 . Diese Angaben stützen sich nur auf quantitative Analysen. Nach FRANCK und LOUIS⁹⁾ führt diese Reaktion jedoch quantitativ zur Bildung von CaSiN_2 . Diese Autoren geben auch ein Strichdiagramm des CaSiN_2 an. LANG¹⁰⁾ dagegen bestätigte die Beobachtungen von WÖHLER (l.c.). Nach seinen Angaben

ist das leider nicht mitgeteilte Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes sehr linienreich. Die Zuordnung der Linien ist nach LANG nur zum Teil möglich, da die Strukturen des CaSiN_2 und des $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ nicht bekannt sind. ECKERLIN ¹¹⁾ gelang die Darstellung von BeSiN_2 durch Erhitzen einer Mischung von Berylliumnitrid Be_3N_2 und Siliciumnitrid Si_3N_4 auf Temperaturen oberhalb 1650°C . Die Verbindung besitzt eine orthorhombische Überstruktur des Wurtzitgitters.

Tabelle 6

	Präparat		c
1	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$	mmol(1)	1,995
2	Entwickelte Menge NH_3 bzw. gebildete CaNH -Menge	mmol %(2)	0,428 21,5
3	Entwickelte Menge H_2	mmol	1,585
4	Gewichtsabnahme in mg	theor.(3) gef.	10,5 12,8
5	Stickstoffgehalt der Substanz in mat	theor. gef.	3,562 3,641
6	Ge in Lösung d. h. ge- bildete CaGeN_2 -Menge	mat(mmol) %(2)	0,79 39,6
7	Verhältnis des entwickelten H_2 zu dem in Lösung befindlichen Ge		2,01
8	Gefundene Menge Ca	mat	2,01
9	Ge im Rückstand	mat	1,17
10	Gesamtmenge Ge	mat	1,96

- (1) Der hier angegebene Wert entspricht der Menge des eingesetzten " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ", da dieses ja nach Abschnitt V beim Erhitzen auf 140°C vollständig nach Gleichung (4) zerfällt.
- (2) Der hier angegebene Wert wurde durch Vergleich mit der eingesetzten $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ - bzw. Ge-Menge berechnet.
- (3) Unter der theoretischen Gewichtsabnahme ist die aus Menge und Zusammensetzung des beim Erhitzen entwickelten Gases berechnete zu verstehen.

VII. Versuch zur Erhöhung der Ausbeute an CaGeN_2 durch Erhitzen auf 500°C

Eine durch Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C erhaltene äquimolekulare Mischung von Calciumamid und Germanium wurde im Laufe von 18 Tagen von 140° auf 500°C erhitzt.

Das zwischen 140° und 500°C entwickelte Gas enthält nun außer Ammoniak und Wasserstoff noch Stickstoff. Das Ammoniak stammt aus der thermischen Zersetzung des Calciumamids zu Calciumimid (vgl. S. 22). Die Bestimmung des in dem salzsauren Auszug der beim Erhitzen auf 500°C gebildeten Substanz befindlichen Germaniums zeigt, daß sich nach dem Erhitzen auf 500°C ein bedeutend größerer Anteil, und zwar 66,4 % des vorgegebenen Germaniums in Lösung befindet als nach dem Erhitzen auf 350°C (vgl. Tab. 7, S. 31, Reihe 6). Diese Germaniummenge muß sich mit $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ gemäß Gl. (9) umgesetzt haben. Es findet sich aber mehr Wasserstoff in dem zwischen 140° und 500°C entwickelten Gas, als man auf Grund der analytisch bestimmten Menge des mit dem Ge gemäß Gl. (9) in Reaktion getretenen $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ erwarten sollte. Das Verhältnis dieses überschüssigen Wasserstoffs zu dem gleichfalls entwickelten Stickstoff ist 3 : 1. Es erfolgt also offensichtlich oberhalb 350°C langsame thermische Zersetzung des NH_3 , wie sie auch bei der thermischen Zersetzung des Calciumamids an dem hierbei entwickelten NH_3 oberhalb 350°C beobachtet wurde^{x)}. Die Bestimmung des im Zersetzungsrückstand enthaltenen Stickstoffs aus dem salzsauren Auszug zeigt, daß dort neben CaGeN_2 und CaNH auch noch beträchtliche Mengen $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ vorliegen müssen. Dies war inso-

x) Die NH_3 -Zersetzung wurde durch die Bodenphase katalytisch beschleunigt.

fern überraschend, als sich nach HARTMANN, FRÖHLICH und EBERT (l.c.) Calciumamid durch mehrtägiges Erhitzen auf 400°C ohne Abpumpen der gebildeten Gase vollständig in Calciumimid überführen lassen soll. Versuche an präparativ hergestelltem Calciumamid zeigten aber, daß eine vollständige Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zum gelben CaNH nur durch mehrtägiges Erhitzen auf 500°C möglich ist, wenn man die entwickelten Gase von Zeit zu Zeit entfernt (vgl. S. 59).

Das Debyeogramm der beim Erhitzen auf 500°C erhaltenen Substanz zeigte in einigen Fällen die Linien des Germaniums.

Der beim Erhitzen von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ auf
 500°C entstehende Bodenkörper ent-
hält etwa 66 Mol-% CaGeN_2 , 18 Mol-% CaNH , 16 Mol-%
 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und 34 Atom-% elementares Ge.

Die weiteren Versuche zielten darauf ab, eine möglichst vollständige Umsetzung zwischen der bei 140°C vorliegenden Mischung von Calciumamid und Germanium zu CaGeN_2 zu erreichen. Hierzu mußte natürlich die Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zu CaNH vermieden werden. Da diese unter NH_3 -Entwicklung verläuft, wurde das Calciumamid-Germaniumgemisch in Gegenwart einer bekannten NH_3 -Menge erhitzt. Mit 500 bis 700 Torr Ammoniak in der Apparatur gelang es, bis 500°C ein Zerfall des Calciumamids zu vermeiden.

Wie die beim Erhitzen entwickelte Wasserstoffmenge zeigt, bewirkt das überstehende NH_3 in dem Bereich zwischen 140° und 350°C eine etwa 10%ige Steigerung des Umsatzes des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit dem Germanium gegenüber dem Erhitzen ohne Ammoniak. Nach

dem Abpumpen des entwickelten Wasserstoffs wurde das Erhitzen auf 350°C in Gegenwart von NH_3 zweimal je fünf Tage lang fortgesetzt. Hierbei entwickelte sich nur noch eine geringe Wasserstoffmenge. Die geringe Gewichtsabnahme der Substanz zwischen 140° und 350°C entsprach der entwickelten Wasserstoffmenge (vgl. Tab. 8, S. 32, Reihe 2-4). Die Reaktion zwischen Calciumamid und Germanium kommt demnach bei 350°C nach einer gewissen Zeit fast völlig zum Stillstand. Zwischen 350° und 400°C findet wieder eine merkliche CaGeN_2 -Bildung statt (5 %). Bei Fortsetzung des Erhitzens auf 400°C nach Entfernung des entwickelten Wasserstoffs kommt die Reaktion wieder fast völlig zum Stillstand (vgl. Tab. 8, S. 32, Reihe 5-6).

Im Temperaturbereich zwischen 400° und 500°C findet, erkennbar an der geringfügigen Wasserstoffentwicklung, kaum noch eine weitere Reaktion (1 %) zwischen dem noch nicht umgesetzten Calciumamid und dem noch vorhandenen elementaren Germanium statt (vgl. Tab. 8, S. 32, Reihe 7). Dies zeigt sich aber auch daran, daß sich das Gewicht der Substanz zwischen 400° und 500°C praktisch nicht mehr ändert.

Beim Erhitzen des Calciumamid-Germaniumgemisches auf Temperaturen oberhalb 350°C findet sich in dem über dem Bodenkörper stehenden Gas auch Stickstoff, dessen Menge der Abnahme des jeweils vor dem Erhitzen in die Apparatur gegebenen Ammoniaks entspricht und der also offensichtlich aus dem thermischen NH_3 -Zerfall stammt.

Die nach dem Erhitzen auf 500°C durchgeführte Calcium- und Stickstoffbestimmung ergab ein Stickstoff-Calciumverhältnis von 2 : 1, wie man es bei dem Vorliegen einer Mischung von CaGeN_2 und $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ erwartet (vgl. Tab. 8, S. 32, Reihe 11, 13).

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die CaGeN_2 -Ausbeute mit rund 66 % trotz Unterdrückung des Calciumamidserfalls und wiederholten Abpumpens des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs nicht größer ist als bei dem Erhitzen des Calciumamid-Germaniumgemisches ohne überstehendes Ammoniak und ohne seitweiliges Abpumpen des entwickelten Wasserstoffs (vgl. Tab. 8, S. 32, Reihe 12).

Das Debyeogramm der durch Erhitzen der Mischung von Calciumamid und Germanium in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C erhaltenen Substanz enthält nur die beiden stärksten Linien des Calciumamids (vgl. Tab. 11, S. 50).

Der beim Erhitzen von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ (aus " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ") in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C entstehende Bodenkörper enthält etwa 66 Mol-% CaGeN_2 , 34 Mol-% $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und 34 Atom-% elementares Ge.

Die Gründe für die Begrenzung der CaGeN_2 -Ausbeute auf rund 66 % des eingesetzten Germaniums sind nicht ohne weiteres zu erkennen. Das aus dem GeH bis 140°C nach Gl. (7) entstehende Ge läßt sich neben dem gleichzeitig gebildeten $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ röntgenographisch nicht nachweisen. Es ist offenbar infolge seiner Entstehung bei relativ tiefer Temperatur hochdispers und röntgenamorph. Bei 500°C ist das noch nicht umgesetzte Ge schon so weit geordnet, daß seine Reflexe gelegentlich im Debyeogramm mit geringer Intensität auftreten. Zwischen 400° und 500°C findet nur noch geringe CaGeN_2 -Bildung statt.

Die hochdisperse Form des Germaniums ist in Übereinstimmung mit der Erwartung für die Reaktion im festen Zustand mit $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ offenbar besser geeignet. Aber auch das $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ entsteht in hochdispenser, reaktionsfähiger Form. Die Entstehung größerer Partikel wird durch die Anwesenheit von fein verteiltem Ge bei tiefer Temperatur gestört. Damit wird auch verständlich, warum ein äquivalentes Gemisch von präparativ hergestelltem $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Ge erst oberhalb 350°C unter CaGeN_2 -Bildung reagiert (vgl. S. 62). Das hierbei verwendete Ge war wie üblich durch Reduktion mit H_2 aus GeO_2 bei 600°C gewonnen und zeigte wie das eingesetzte $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ein gut ausgeprägtes Debyeogramm. Offensichtlich besitzen die Gitterbausteine dieses infolge der erforderlichen Reaktions Temperatur von 600°C besser durchkristallisierten Germaniums erst oberhalb 350°C die für eine Reaktion erforderliche Beweglichkeit, während das aus GeH entstandene, röntgenamorphe Ge bereits bei 140°C mit dem gleichzeitig gebildeten $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ reagieren kann. Hinzu kommt, daß das präparativ hergestellte, bei 200°C getemperte $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ sicher besser durchkristallisiert und damit weniger reaktionsfähig ist als das aus " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " bis 140°C gemäß Gl. (7) in dichter Mischung mit Ge entstehende. Beim Erhitzen von präparativ hergestelltem $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit Ge aus GeO_2 von 350° auf 500°C entsteht CaGeN_2 nur noch zu etwa 40 % (vgl. S. 64). Zur Steigerung der Ausbeute an CaGeN_2 muß offensichtlich die Reaktionstemperatur wesentlich erhöht werden. Oberhalb 500°C zerfällt das CaGeN_2 aber bereits wieder unter Bildung von CaGe (vgl. S. 34).

Tabelle 7

	Präparat		d
1	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$	mmol(1)	2,003
2	Entwickelte Menge NH_3 bzw. gebildete CaNH -Menge	mmol(4) %(2)	0,351 17,5
3	Entwickelte Menge H_2	mmol	2,675
4	Gewichtsabnahme in mg	theor.(3) gef.	11,4 9,5
5	Stickstoffgehalt der Substanz in mat	theor. gef.	3,655 3,585
6	Ge in Lösung d. h. ge- bildete CaGeN_2 -Menge	mat(mmol) %(2)	1,33 66,4
7	Verhältnis des entwickelten H_2 zu dem in Lösung befindlichen Ge		2,01
8	Gefundene Menge Ca	mat	2,07
9	Ge im Rückstand	mat	0,69
0	Gesamtmenge Ge	mat	2,02

Zu (1), (2) und (3) siehe die entsprechenden Anmerkungen unter Tabelle 6, Seite 25.

(4) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.

Tabelle 8

	Präparat		e	i
1	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$	mmol(1)	2,075	2,026
2	Zwischen 140° und 350°C entwickelte Menge H_2	mmol	2,104	-
3	Bei zweimaligem Fortsetzen des Erhitzens auf 350°C entwickelte Menge H_2	mmol(4)	0,219 0,102	-
4	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 140° auf 350°C in mg	theor.(3) gef.	4,9 5,1	-
5	Zwischen 350° und 400°C entwickelte Menge H_2	mmol(4)	0,214	-
6	Bei Fortsetzen des Erhitzens auf 400°C entwickelte Menge H_2	mmol(4)	0,096	-
7	Zwischen 400° und 500°C entwickelte Menge H_2	mmol(4)	0,044	-
8	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 350° auf 500°C in mg	theor.(3) gef.	0,7 1,8	-
9	Insgesamt entwickelte Menge H_2	mmol(4)	2,779	2,636
10	Zwischen 140° und 500°C entwickelte NH_3 - bzw. geb. CaNH -Menge	mmol	0	0
11	Stickstoffgehalt der Substanz in mat	theor. gef.	4,150 4,131	-
12	Ge in Lösung d. h. gebildete CaGeN_2 -Menge	mat(mmol) %(2)	1,36 65,5	-
13	Gefundene Menge Ca	mat	2,04	-
14	Ge im Rückstand	mat	0,68	-
15	Gesamtmenge Ge	mat	2,04	-

Zu (1), (2) und (3) siehe die entsprechenden Anmerkungen unter Tabelle 6, S. 25.

(4) Die hier aufgeführten Werte geben nur den aus der CaGeN_2 -Bildung stammenden Wasserstoff an.

VIII. Die Überführung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ + Ge in eine Mischung von Calciumgermanid und Calciumimid beim Erhitzen auf 950°C

Eine äquivalente Mischung von Calciumamid und Germanium wurde in Gegenwart einer bekannten NH_3 -Menge (etwa 500 Torr Anfangsdruck in der Apparatur) in 18 Tagen von 140° auf 500°C erhitzt und anschließend das über dem Bodenkörper stehende Gas analysiert. Aus der gefundenen Wasserstoffmenge wurde unter Berücksichtigung des aus der NH_3 -Zersetzung stammenden Wasserstoffs die Menge des zwischen 140° und 500°C gebildeten CaGeN_2 berechnet (vgl. Tab. 9, S. 38, Reihe 2, 4).

Die erhaltene Substanz wurde nun in Gegenwart einer bekannten NH_3 -Menge (etwa 500 Torr Anfangsdruck) in 5 Tagen von 500° auf 600°C erhitzt. Hierbei war in Anbetracht der geringfügigen Reaktion zwischen $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Germanium im Temperaturbereich von 400° bis 500°C nur noch eine kleine Steigerung der CaGeN_2 -Ausbeute zu erwarten. Die nach dem Erhitzen auf 600°C erneut durchgeführte Bestimmung von Menge und Zusammensetzung des über dem Bodenkörper stehenden Gases ergab ein Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff wie etwa 2 : 1. Wäre das Experiment wie erwartet verlaufen, wäre also nur eine geringfügige Wasserstoffentwicklung durch eine Reaktion gemäß Gl. (9) erfolgt, dann hätte dieses Verhältnis in Anbetracht der oberhalb 500°C in beträchtlichem Ausmaß erfolgenden NH_3 -Zersetzung etwa 3 : 1 betragen müssen. Das gefundene Wasserstoff-Stickstoffverhältnis etwa 2 : 1 bedeutet, es muß oberhalb 500°C bereits wieder der Zerfall des CaGeN_2 unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Calciumgermanid CaGe einsetzen. In Übereinstimmung hiermit war die Menge des gebildeten Stickstoffs höher als die aus der Abnahme durch thermische Zerset-

zung des vor dem Erhitzen auf 600°C in die Apparatur gegebenen Ammoniaks berechnete. Das gleiche gilt aber auch für den entstandenen Wasserstoff. Da, wie schon oben erwähnt, oberhalb 500°C nur noch mit einer sehr kleinen Wasserstoffentwicklung aus einer Reaktion gemäß Gl. (9) zu rechnen ist, beweist die nicht durch thermische Zersetzung des vorgelegten Ammoniaks zu erklärende Wasserstoffentwicklung, daß oberhalb 500°C auch in Gegenwart von NH_3 der $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ -Zerfall zu CaNH nicht mehr zu bremsen ist. Der zwischen 500° und 600°C gebildete Stickstoff stammt also teils aus der schon oben erwähnten thermischen Zersetzung des CaGeN_2 , teils aus dem thermischen Zerfall von Ammoniak. Das NH_3 wiederum wurde zum Teil durch den $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ -Zerfall gebildet, zum Teil handelt es sich um vor dem Erhitzen in die Apparatur gebrachtes Ammoniak. Es wird nun die weiter unten bewiesene Annahme gemacht, daß in Anbetracht der schon zwischen 400° und 500°C sehr geringfügigen CaGeN_2 -Bildung oberhalb 500°C keine nachweisbare Reaktion mehr von Calciumamid mit Germanium erfolgt. Wenn man diese Annahme macht, dann ergibt sich beim Erhitzen von 500° auf 600°C folgender Reaktionsverlauf: Der größte Teil des CaGeN_2 (etwa 80 %) zerfällt unter Stickstoffabspaltung und Bildung von CaGe ; ein Teil (etwa 41 %) des nach dem Erhitzen auf 500°C in Gegenwart von Ammoniak ja noch völlig unzersetzt vorliegenden Calciumamids geht unter Ammoniakabspaltung in Calciumimid über. Die gefundene Gewichtsabnahme stimmt mit der aus der entwickelten Gasmenge berechneten überein (vgl. Tab. 9, S. 38, Reihe 6, 7, 8).

Zum Beweis für die Richtigkeit der eben gemachten Annahme wurde die beim Erhitzen auf 600°C gebildete Substanz ohne über-

stehendes NH_3 im Laufe von einigen Stunden auf 950°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden Menge und Zusammensetzung des zwischen 600° und 950°C entwickelten Gases und der in diesem Temperaturbereich eingetretene Gewichtsverlust bestimmt. Das Gewicht des nach dem Erhitzen auf 950°C zurückbleibenden Bodenkörpers stimmt mit dem Gewicht derjenigen Mischung von CaGe , CaNH und Ge überein, die aus der nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegenden Mischung von CaGeN_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Ge bekannter Zusammensetzung nach vollständiger thermischer Zersetzung von CaGeN_2 und $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zu CaGe bzw. zu CaNH entstehen sollte. Außerdem entspricht das zwischen 500° und 950°C entwickelte Gas nach Menge und Zusammensetzung demjenigen, das man bei vollständiger thermischer Zersetzung der bei 500°C vorliegenden Mischung von CaGeN_2 und $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ erhalten sollte (vgl. Tab. 9, S. 38, Reihe 10, 11). Diese Ergebnisse beweisen die oben gemachte Annahme, daß oberhalb 500°C keine meßbare CaGeN_2 -Bildung mehr stattfindet.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn man die durch Erhitzen von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ in Gegenwart von NH_3 auf 500°C erhaltene Substanz direkt auf 950°C erhitzt. Menge und Zusammensetzung des zwischen 500° und 950°C entwickelten Gases und das Gewicht der beim Erhitzen gebildeten Substanz entsprechen dem, was man bei vollständiger Zersetzung der nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegenden Mischung von CaGeN_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und Ge erwartet (vgl. Tab. 9, S. 38, Präparat k, Reihe 10, 11). Der in beiden Fällen etwas zu niedrig gefundene Stickstoffwert ist wahrscheinlich auf die noch nicht ganz vollständige Zersetzung des CaGeN_2 bei 950°C zurückzuführen.

Von der durch Erhitzen auf 950°C erhaltenen Substanz wurde das

Debyeogramm aufgenommen. Es enthält die Linien des Calciumgermanids, des Calciumimids und des Germaniums (vgl. Tab. 11, S. 50).

Tabelle 9

	Präparat		j	k
1	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$	mmol(1)	2,102	1,979
2	Zwischen 140° und 500°C entwickelte Menge H_2	mmol	2,863	2,668
3	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 140° auf 500°C in mg	theor.(3) gef.	5,7 5,3	5,3 7,0
4	Nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegende Menge CaGeN_2	mmol %(2)	1,432 68,1	1,334 67,4
5	Nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegende Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol	0,670	0,645
6	Zwischen 500° und 600°C entwickelte Menge H_2	mmol(4)	0,410	-
7	Zwischen 500° und 600°C entwickelte Menge N_2	mmol(4)	1,290	-
8	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 500° auf 600°C in mg	theor.(3) gef.	37,0 34,6	-
9	Zwischen 600° und 950°C ent- wickelte Menge Gas in mmol	H_2 N_2 NH_3	0,567 0,441 0	-
10	Zwischen 500°C und 950°C entwickelte Menge Gas in mmol	N_2 NH_3 theor.(5) gef. theor.(5) gef.(6)	1,432 1,406 0,670 0,651	1,334 1,287 0,645 0,640
11	$\text{CaGe} + \text{CaNH} + \text{Ge}$ in mg	theor.(5) gef.	246,9 251,3	232,7 236,1

Zu (1), (2) und (3) siehe die entsprechenden Anmerkungen unter Tabelle 6, S. 25.

- (4) Das Erhitzen von 500° auf 600°C wurde in Gegenwart von Ammoniak ausgeführt. Deshalb geben die hier aufgeführten Werte, die aus dem insgesamt gebildeten Wasserstoff bzw. Stickstoff unter Berücksichtigung des thermisch zerfallenen, eingesetzten Ammoniaks berechnet wurden, den insgesamt zwischen 500° und 600°C aus dem Bodenkörper entwichenen Wasserstoff bzw. Stickstoff an. Der als Ammoniak ausgetretene und auch noch als solcher vorliegende Wasserstoff bzw. Stickstoff ist in diesen Werten also enthalten.
- (5) Die theoretischen Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß beim Erhitzen auf 950°C vollständige Zersetzung der bei 500°C vorliegenden Mischung von CaGeN_2 und $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zu CaGe und CaNH eintritt.
- (6) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.

IX. Apparatur und Versuchsmethodik

1. Apparatur

Die außerordentliche Empfindlichkeit der darzustellenden Substanzen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff machte die Anwendung einer Apparatur erforderlich, die den Ausschluß der Atmosphärenteilchen gestattete. In Anlehnung an die von WATT und MOORE ¹³⁾ und von ZINTL und Mitarbeitern ^{14,15)} angegebenen Verfahren wurde im hiesigen Institut eine Apparatur aufgebaut, die den Zutritt von Sauerstoff und Wasserdampf weitgehend ausschloß und das Arbeiten im abgeschlossenen System ermöglichte. Diese Apparatur ist in der Diplomarbeit von WILHELMI ¹⁶⁾ ausführlich beschrieben.

Das Reaktionsgefäß (vgl. Diplomarbeit WILHELMI, l.c.) bestand je nach der Reaktionstemperatur aus Jenaer Glas oder aus Quarz.

2. Die verwendeten Substanzen

a) Zur Reinigung von Ammoniak und Stickstoff siehe Diplomarbeit WILHELMI (l.c.).

b) Calcium: Es wurde geraspeltes Calcium der Firma Riedel de Haen verwendet. Die Calciumstücke wurden mit einem Messer von Krusten befreit, dann schnell gewogen und in das von Stickstoff durchströmte Reaktionsgefäß überführt, das dann sofort evakuiert wurde. Das auf diese Weise in silberglänzender Form erhaltene Calcium hatte einen Metallgehalt von etwa 96 % (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 4).

c) Monogerman: GeH_4 wurde nach KRAUS und CARNEY (l.c.) durch Umsetzung von Magnesiumgermanid Mg_2Ge mit Ammoniumbromid in

flüssigen Ammoniak hergestellt. Die Abtrennung des GeH_4 von seinen Homologen erfolgte nach EMELEUS und GARDNER¹⁷⁾ durch fraktionierte Destillation. Hierzu wurde nach Abpumpen des als Nebenprodukt entstandenen Wasserstoffs die das Germaniumwasserstoffgemisch enthaltende Kältefalle eine Stunde auf -125°C , eine zweite Kältefalle mit fl. Stickstoff gekühlt, wobei nur das GeH_4 überging, dessen Reinheit durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Magnesiumgermanid Mg_2Ge wurde nach KRAUS und CARNEY (l.c.) in einem Degussitschiffchen durch viertelstündiges Erhitzen einer Mischung von Germanium- und Magnesiumpulver (etwa 5 % Mg-Überschuß) im Wasserstoffstrom auf 800°C hergestellt. Das entstandene Produkt war schwach gesintert und von graublauer Farbe.

d) Germanium: Das zur Umsetzung mit präparativ hergestelltem Calciumamid verwendete Germanium wurde in üblicher Weise durch Reduktion mit Wasserstoff bei 600°C aus Germaniumdioxid der Unterharzer Berg und Hütten GmbH gewonnen. Um das GeO_2 quantitativ in Ge überzuführen, wurde die Reduktion nach Verreiben der erhaltenen Substanz noch zweimal wiederholt. Das Debyeogramm des gewonnenen Germaniumpräparates zeigte nur die Linien des Germaniums.

3. Versuchstechnik

a) Analyse der bei den beschriebenen Umsetzungen entstandenen Gase (NH_3 , H_2 , N_2): Das zu untersuchende Gas wurde mit einer Töplerpumpe aus dem Tensi-Eudiometer der Apparatur (vgl. Diplomarbeit WILHELM, l.c.) über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle (zur Abtrennung von NH_3) in eine Gasburette überführt, die über Quecksilber die Messung der Gasvolumina

mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \text{ cm}^3$ gestattete. Aus der Bürette wurde das Gas in eine evakuierte Gaspipette gedrückt. Die Bestimmung von Wasserstoff und Stickstoff wurde mit einem Orsat-Apparat ausgeführt. Anschließend wurde das Ammoniak mit der Tüplerpumpe in die Gasbürette überführt und volumetrisch bestimmt.

b) Analyse der bei der stufenweise thermischen Zersetzung von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " gebildeten Substanzen: Die Substanzen wurden mit verd. Salzsäure zersetzt. Dabei wurden sowohl Amid- wie Imidstickstoff in Ammoniumchlorid überführt. Das chemisch gebundene Germanium (CaGeH_2) ging mit der Oxidationszahl + 4 in Lösung. Das in elementarer Form vorliegende Germanium fand sich quantitativ im Rückstand. Bei der heftigen Reaktion mit Säure mußte das Entweichen von in der Substanz enthaltenem Stickstoff in Form von Ammoniak vermieden werden. Ein auf der einen Seite zugeschmolzenes, auf der anderen Seite mit einem Schliff versehenes, kurzes Glasrohr wurde mit verd. Salzsäure gefüllt und mit fl. Stickstoff gekühlt. Dieses Glasrohr wurde nun über ein kurzes, mit Schliffen versehenes, gebogenes Glasrohr an das von Stickstoff durchströmte, mit fl. Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß angeschlossen. Dann wurden Gefäß und Aufsatz evakuiert. Nach Schließen des Gefäßhahnes und Entfernung des fl. Stickstoffs wurde die Salzsäure durch Drehen des die Säure enthaltenden Schenkels in das eisgekühlte Reaktionsgefäß überführt. Aus der nach Zersetzung der Substanz mit Säure erhaltenen Lösung wurde der Stickstoff in einer Mikrokjeldahlapparatur als Ammoniak abdestilliert und in üblicher Weise bestimmt. Dann wurde das Germanium nach JOHNSON und DENNIS¹⁸⁾ aus salzsaurer Lösung als GeS_2 gefällt

und als GeO_2 zur Auswaage gebracht. Anschließend wurde das Calcium als Oxalat bestimmt. Das HCl -unlösliche, in elementarer Form vorliegende Germanium wurde in Natronlauge/Perhydrol gelöst und nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 als GeS_2 gefällt.

4. Röntgenapparatur

Für die röntgenographischen Untersuchungen stand ein Siemens-Kristalloflex II zur Verfügung. Als Strahlungsquelle diente eine Kobaltröhre mit Eisenfilter. Wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Präparate mußten Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht werden. Die Einfüllung der hergestellten Substanzen in Markröhrchen unter Luftabschluß erfolgte nach dem von ZINTL und Mitarbeitern ¹⁵⁾ angegebenen Verfahren. Zur Herstellung der Aufnahmen diente eine Zylinderkammer der Firma Siemens vom Durchmesser 57,3 mm. Die Belichtungsdauer betrug bei $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 35 kV, 10 mA und einer Blende vom Durchmesser 1 mm etwa 5 Stunden. Die Ausmessung der Filme erfolgte mit einem Fehler von $\pm 0,1^\circ$. An den gemessenen Werten wurden keine Korrekturen angebracht. Die Intensitäten wurden geschätzt.

X. Beschreibung der Versuche

1. Die Darstellung von $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ in flüssigem Ammoniak

In das gewogene, an die Apparatur angeschlossene und von Stickstoff durchströmte Reaktionsgefäß wurde eine gewogene Calciummenge gegeben. Dann wurden Apparatur und Gefäß evakuiert.

Nun wurde Ammoniak aus dem Vorratsgefäß verdampft und in dem Reaktionsgefäß mit Trockeneis/Methanol kondensiert. Die pro Versuch verwendete Menge an fl. Ammoniak betrug etwa $15\text{--}20\text{ cm}^3$. Durch Auswechseln der Trockeneis/Methanol-Kühlung gegen fl. Stickstoff ließ sich das Ammoniak aus der Zuleitung in das Gefäß überführen. Dann wurde evakuiert, um den mit dem Ammoniak aus dem Vorratsgefäß in die Zuleitung gelangten Wasserstoff zu entfernen. Dieser Wasserstoff stammte aus der im NH_3 -Vorratsgefäß langsam vonstatten gehenden Natriumamidbildung.

Anschließend wurde die dem eingewogenen Rohcalcium äquivalente Menge Monogerman GeH_4 aus dem Vorratsgefäß in das mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung stehende Meßvolumen überführt. Das verwendete Calcium enthielt, wie aus den bei der Reaktion entwickelten Wasserstoffmengen hervorgeht, etwa 96 % Metall (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 3,4). Daraus ergibt sich ein etwa 4%iger GeH_4 -Überschuß.

Nach der Öffnung des Hahnes zwischen dem Meßvolumen und dem Gefäß setzte die Reaktion ein, die bereits bei -78°C unter Wasserstoffentwicklung vonstatten ging und etwa 24 Std. in Anspruch nahm. Im Laufe der Reaktion entfärbte sich die ursprünglich blaue Lösung, und es schied sich ein weißer Bodenkörper ab.

Nach Bestimmung des bei der Reaktion entwickelten Wasserstoffs wurde das Ammoniak über ein Zintlventil abgedampft. Das Gefäß wurde auf -20°C erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei wurde ein Kolben des Meßvolumens mit fl. Stickstoff gekühlt, um das von der gebildeten Substanz zurückgehaltene NH_3 weitgehend zu entfernen.

Durch Wägung des Reaktionsgefäßes vor und nach der Reaktion konnte die theoretische mit der gefundenen Gewichtszunahme verglichen werden.

2. Beweis der Gültigkeit von Gleichung (5), Seite 9

Die Gleichung (5) lautet



Durch Umsetzung von GeH_4 mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Calcium wurde " $\text{CaGeH}_2\cdot 4\text{NH}_3$ " hergestellt (vgl. S. 8 bzw. S. 44). Anschließend wurde das Ammoniak aber nicht abgedampft, sondern das Reaktionsgefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt und unter Hindurchleiten von Stickstoff die in bezug auf das eingewogene Calcium doppelte Ammoniumbromidmenge in fester Form zugefügt. Nach dem Evakuieren der Apparatur wurde das Gefäß wieder mit Trockeneis/Methanol gekühlt und hierdurch infolge der Verflüssigung des Ammoniaks die Reaktion in Gang gebracht. Das Reaktionsgefäß stand mit einem zweiten auf 500°C erhitzten Gefäß in Verbindung, in dem sich das aus dem " $\text{CaGeH}_2\cdot 4\text{NH}_3$ " durch die Umsetzung mit dem Ammoniumbromid entstandene GeH_4 außer Teilen des gasförmigen Ammoniaks unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung eines Germaniumspiegels zersetzte. Im Verlauf von 3 Wochen wurden 94,8 % des Germaniums des eingesetzten " $\text{CaGeH}_2\cdot 4\text{NH}_3$ " abgeschieden (vgl. Tab. 10, S. 47). Die Differenz gegen 100 Prozent dürfte im wesentlichen durch die langsame Diffusion des GeH_4 in der NH_3 -Atmosphäre zum erhitzten Gefäß bedingt sein. Ferner ist zu bedenken, daß sich das GeH_4 nach ROYEN ¹⁹⁾ sowohl unter Bildung von $\text{NH}_4^+\text{GeH}_3^-$ als auch physikalisch in fl. Ammoniak löst. Da mit den gefundenen 94,8 % der Ablauf der Reaktion gemäß Gl. (5) bewiesen ist, wurde darauf verzichtet, durch entsprechende Umgestaltung der Apparatur das Trennproblem NH_3/GeH_4 unter Verkürzung der Versuchsdauer besser zu lösen.

Tabelle 10

Eingesetzte Menge " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ "	mmol(1)	1,297
Menge des abgeschie-	mat	1,23
denen Germaniums	%	94,8

(1) Siehe Anmerkung (3) zu Tabelle 1, S. 10.

3. Nachweis der Zwischenbildung von GeH

" $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " wurde 8 Tage lang auf 50°C erwärmt und anschließend das Gefäß auf -20°C gekühlt, um das nicht zerfallene CaGeH_2 in " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " überzuführen (vgl. S.16). Nach Abpumpen des beim Erhitzen entwickelten Gases wurde im Reaktionsgefäß Ammoniak aus dem Vorratsgefäß kondensiert, dann das Gefäß mit fl. Stickstoff gekühlt und unter Hindurchleiten von Stickstoff zur Zersetzung des noch vorhandenen " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " die in bezug auf das eingewogene Calcium doppelte Ammoniumbromidmenge in fester Form zugefügt. Durch Erwärmen auf -78°C wurde die Reaktion in Gang gesetzt. Nach 3 Tagen wurde das Ammoniak abgedampft und der Bodenkörper mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Der in Salzsäure unlösliche, braune Rückstand wurde quantitativ in eine gewogene Fritte überführt, mit verd. Salzsäure, Alkohol und Äther ausgewaschen und die Fritte mit der Ätherfeuchten Substanz so in ein von Stickstoff durchströmtes Reaktionsgefäß gestellt, daß der die Substanz enthaltende Teil der Fritte nach unten zeigte. Hierdurch ließ sich das Verspritzen der Substanz beim anschließenden Evakuieren vermeiden. Durch fünfstündiges Evakuieren bei Zimmertemperatur und einer Stunde bei 50°C wurde die Substanz getrocknet.

Das Gefäß mit der Fritte wurde nun in einigen Stunden auf 500°C erhitzt und diese Temperatur 24 Stunden lang beibehalten. Hierbei zersetzte sich die Substanz unter Gasentwicklung; es blieb ein schwarzer, röntgenographisch als Germanium identifizierbarer Bodenkörper zurück.

Das beim Erhitzen entwickelte Gas wurde analysiert und die

Menge des aus Germanium bestehenden Rückstands bestimmt. Außer Wasserstoff wurden beim Erhitzen nur noch Spuren eines mit fl. Stickstoff kondensierbaren Gases entwickelt. Bei diesem Gas handelte es sich wohl um geringe Mengen von dem amorphen GeH zurückgehaltener Waschflüssigkeit, die trotz des mehrstündigen Evakuierens nicht entfernt worden waren.

XI. Röntgenographische Untersuchung der bei der thermischen Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entstehenden Substanzen

Tabelle 11 enthält die Debyeogramme der durch Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C und von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 950°C erhaltenen Substanzen. Wie der Vergleich mit dem in Tabelle 14, S. 58, angegebenen Debyeogramm des Calciumamids zeigt, enthält das Röntgendiagramm der durch Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " in Gegenwart von NH_3 auf 500°C erhaltenen Substanz nur die beiden stärksten Linien des Calciumamids. Das Debyeogramm der durch Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 950°C erhaltenen Substanz enthält die Linien des Calciumgermanids, des Calciumimids und des Germaniums (vgl. Tab. 12, S. 51), wobei die des CaGe bei weitem überwiegen.

Tabelle 11

" $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 500°C ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$)		" $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 950°C ($\text{CaGe} + \text{CaNH} + \text{Ge}$)	
d(Å)	I(1)	d(Å)	I(1)
2,55	st	5,42	m (CaGe)
1,816	m	4,20	st (CaGe)
		3,21	m ($\text{CaGe} + \text{Ge}$)
		2,92	ssst (CaGe)
		2,84	s (CaGe)
		2,71	m (CaGe)
		2,56	m (CaNH)
		2,32	ssst (CaGe)
		2,27	s (CaGe)
		2,24	st (CaGe)
		2,00	ssst ($\text{CaGe} + \text{Ge}$)
		1,87	ss (CaGe)
		1,819	m (CaNH)
		1,752	s (CaGe)
		1,705	s (Ge)
		1,647	ss (CaGe)
		1,608	st (CaGe)
		1,515	st (CaGe)
		1,258	ss (CaGe)

(1) sst sehr stark, st stark, m mittelstark, s schwach, ss sehr schwach

Tabelle 12 enthält zum Vergleich die Debyeogramme des Calciumgermanids, des Germaniums und des Calciumimids. Das Diagramm des CaGe wurde der Arbeit von FREUNDLICH und BICHARA²⁰⁾ entnommen. Die Debyeogramme des durch Reduktion mit Wasserstoff aus GeO_2 bei 600°C gewonnenen Germaniums und des aus Calciumamid durch thermische Zersetzung hergestellten Calciumimids (vgl. S. 59) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus den Angaben von STRAUMANIS und AKA²¹⁾ bzw. von HARTMANN, FRÖHLICH und EBERT (l.c.) berechneten überein.

Tabelle 12.

CaGe		Ge		CaNH	
d(Å)	I(1)	d(Å)	I(1)	d(Å)	I(1)
5,42	s	3,25	sst	2,99	m
4,22	m	2,01	st	2,58	st
3,22	m	1,707	st	1,822	st
2,90	st	1,423	m	1,559	m
2,84	ss	1,304	st	1,490	m
2,71	m	1,162	st	1,297	s
2,31	sst	1,095	st	1,187	s
2,28	st			1,158	s
2,24	m			1,055	st
2,00	m				
1,88	s				
1,87	ss				
1,86	s				
1,807	s				
1,806	s				
1,754	s				
1,647	ss				
1,635	ss				
1,609	s				
1,603	m				
1,510	ss				
1,506	m				
1,467	ss				

(1) Siehe Anmerkung (1) zu Tabelle 11, S. 50.

Zweiter Teil

Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Calcium- amid. Chemische Reaktion mit Germanium

=====

I. Einleitung und Literaturübersicht

Wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben wurde, entsteht beim Erhitzen von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auf 140°C eine äquimolekulare Mischung von Calciumamid und Germanium (vgl. S. 19). Bei Temperaturerhöhung auf 500°C setzen sich $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und elementares Ge unvollständig zu CaGeN_2 um (vgl. S. 26). Auf Grund dieser Ergebnisse war zu prüfen, ob auch eine Mischung von präparativ hergestelltem Calciumamid und aus Germaniumdioxid durch Reduktion gewonnenem Germanium beim Erhitzen unter CaGeN_2 -Bildung reagiert. Dies ist erwartungsgemäß der Fall. Der Ablauf der Reaktion wird in Abschnitt V eingehend beschrieben.

Über die präparative Darstellung von Calciumamid sind in der Literatur teils sich widersprechende, teils sehr ungenaue Angaben zu finden. HÜTTIG ²²⁾ kondensierte auf Calcium bei -78°C eine bekannte Menge Ammoniaks und steigerte dann im Laufe von zwei Tagen die Temperatur von -78° auf 125°C , wobei sich das nach dem Verdampfen des Ammoniaks zurückbleibende Calciumhexammoniakat $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ zersetzte. Aus der verbrauchten Ammoniakmenge, der Menge des beim Erhitzen entwickelten Wasserstoffs und der Gewichtszunahme bei der Reaktion schloß HÜTTIG, daß das beim Erhitzen entstandene schwarzgraue Pulver aus Calciumamid und einer geringen Menge Calciumhydrids besteht.

Im Gegensatz hierzu erklärten BILTZ und HÜTTIG ²³⁾ in einer nur wenig später erschienenen Arbeit, daß bei zweitägigem Erhitzen von Calcium und Ammoniak von -78° auf 115°C die Amid-

bildung unvollständig sei.

Nach GUNTZ und BENOIT ²⁴⁾ soll man durch rasches Erhitzen von Calciumhexaammoniak quantitativ Calciumamid mit von gelb nach grau wechselnder Farbe erhalten können, das nicht durch Calciumhydrid verunreinigt ist. Nähere Angaben über die Zersetzungsbedingungen des $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ werden nicht gemacht.

GOSSTUNSKAJA und KASANSKI ²⁵⁾ berichten, daß sich aus dem aus Calcium und Ammoniak bei -5°C gebildeten Hexaammoniak durch 18-tägiges Stehen bei Zimmertemperatur Calciumamid in 99%iger Ausbeute bildet.

Außer den genannten wurden noch einige Arbeiten ^{7,26)} veröffentlicht, in denen über die Darstellung von Calciumamid aus dem Calciumhexaammoniak berichtet wird. In diesen Arbeiten sind keine näheren Angaben über die Zersetzungsbedingungen des $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ zu finden. Außerdem wurde niemals der Grad der Amidbildung untersucht, da bei den mit dem Amid durchzuführenden Untersuchungen geringe Verunreinigungen nicht störten.

Während die Kristallstrukturen der Alkaliamide auf Grund der von JUZA und Mitarbeitern ²⁷⁾ durchgeführten Untersuchungen genau bekannt sind, sind Arbeiten über die Strukturen der Erdalkaliamide bisher nicht veröffentlicht.

Die von FERNELIUS und BERGSTROM (l.c.) untersuchte Umsetzung von Kaliumamid mit Germanium bei $375^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ unter einer NH_3 -Atmosphäre ist die einzige bisher bekannte chemische Reaktion eines Amids mit Germanium (vgl. S. 23).

II. Die Darstellung von Calciumamid $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$

Das für die geplante Umsetzung mit Germanium darzustellende Calciumamid sollte möglichst frei von Verunreinigungen sein, um eine Störung der zur Untersuchung der erwarteten CaGeN_2 -Bildung durchzuführenden Analysen auszuschließen.

Versuche, Calciumamid nach den in der Literaturübersicht beschriebenen Verfahren von HÜTTIG (l.c.) und von GOSSTUNSKAJA und KASANSKI (l.c.) darzustellen, führten nicht zum Erfolg.

Bei dem Vorgehen nach HÜTTIG wurde, wie die Gewichtszunahme bei der Reaktion beweist, ein viel zu geringer Umsatz erzielt (etwa 75 % des eingesetzten Calciums). Ein Teil des primär gebildeten Calciumhexaammoniakats $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ zersetzte sich beim Erhitzen also offensichtlich nicht unter Amidbildung sondern unter Rückbildung des Metalls. Dies zeigte sich u. a. auch an der stellenweise silberglänzenden Farbe des Zersetzungsproduktes.

Bei dem Versuch, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ nach GOSSTUNSKAJA und KASANSKI durch Stehenlassen von $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ bei Zimmertemperatur zu gewinnen, wurde selbst nach einigen Wochen noch intensive Blaufärbung der Substanz und damit bei weitem keine vollständige Umwandlung des Ammoniakates in das Amid beobachtet.

Erst eine Kombination des von JUZA und Mitarbeitern (l.c.), J. JANDER und SCHMID²⁸⁾ und auch im hiesigen Institut¹⁶⁾ zur Darstellung der Alkalamide benutzten Verfahrens mit der Methode von HÜTTIG (l.c.) führte zum Erfolg.

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Angaben in der Literatur soll die eigene Darstellungsmethode eingehend beschrieben werden. Eine gewogene Calciummenge wurde in

20-25 cm³ flüssigem Ammoniak gelöst (vgl. S. 44). Anschließend wurde das Ammoniak im Laufe von einigen Std. auf -33°C erwärmt und in etwa 24 Std. abgedampft. Hierbei wurde das Absieden durch Zugabe kleiner CO₂-Stücke zum Methanol verzögert. Das Kondensieren und Abdampfen von Ammoniak wurde im Laufe von 14 Tagen etwa fünfmal wiederholt. Zwischendurch stand das Reaktionsgefäß jeweils kurze Zeit bei Zimmertemperatur, wobei nach GOSSTUNSKAJA und KASANSKI (l.c.) die Amidbildung aus dem Calciumhexaammoniakat weiterging. Durch Zugabe eines Platinnetzes von 3600 Maschen/cm² wurde die Amidbildung katalytisch beschleunigt. Während des wiederholten Kondensierens und Abdampfens von Ammoniak entfärbte sich die ursprünglich tiefblaue Lösung unter Abscheidung eines zartblauen, wohl schon zum großen Teil aus Calciumamid bestehenden Bodenkörpers. Die schwache, durch einen Gehalt an unzersetztem Ammoniakat bedingte Blaufärbung des Bodenkörpers ließ sich weder durch erneutes, mehrmaliges Aufkondensieren und Wiederabdampfen von Ammoniak noch durch 14-tägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur beseitigen. Erst durch Erhitzen dieses Bodenkörpers, dem Verfahren von HUTTIG (l.c.) folgend, von Zimmertemperatur auf 130°C im Laufe von 2 Tagen wurde ein reinweißes Produkt erhalten, das nach dem anschließenden Aufkondensieren und Abdampfen von Ammoniak keine Blaufärbung mehr zeigte. Während des Erhitzens war die Apparatur mit Ammoniak gefüllt. Der entstehende Überdruck ließ sich durch ein Zintl-Ventil ausgleichen.

Um das durch Adsorption festgehaltene Gas zu entfernen, wurde die gebildete Substanz 24 Std. bei 200°C getempert und dann sofort das entwickelte Gas in einer mit fl. Stickstoff ge-

kühlten Falle kondensiert. Bei dem Tempern wurde nur Ammoniak entwickelt. Daraus geht hervor, daß sich neben Calciumamid kein Calciumhydrid gebildet hat, denn das Hydrid hätte nach HURD²⁹⁾ mit dem beim Tempern entwickelten Ammoniak unter Amidbildung reagieren müssen.

Die bei der Reaktion beobachtete Gewichtszunahme entspricht einer etwa 96%igen Umwandlung des eingewogenen Calciums in das Amid (vgl. Tab. 13, S. 57, Reihe 2-3). Dieses Ergebnis wird durch die Stickstoffbestimmung bestätigt, die nach der Zersetzung eines der $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ -Präparate mit verd. Salzsäure durchgeführt wurde (vgl. Tab. 13, S. 57, Reihe 5). Wie die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ -Darstellung zeigt, enthält das eingesetzte Calcium etwa 96 % Metall (vgl. Tab. 1, S. 10, Reihe 4). Bei dem angewandten Verfahren wird also das in dem eingewogenen Rohcalcium enthaltene freie Metall quantitativ in das Amid überführt.

Das Calciumamidpräparat enthält somit etwa 96 % Amid. Die Verunreinigungen dürften in der Hauptsache aus den im Rohcalcium bereits enthaltenen Mengen an Calciumhydroxid und Calciumnitrid bzw. Calciumcarbonat bestehen.

Tabelle 13

Präparat	a	b	c	d	e	f
1 Eingewogene Menge Rohcalcium	82,8 2,066	72,2 1,801	88,4 2,206	91,0 2,270	88,8 2,216	81,1 2,023
2 Calciumamid in mg	theor. (1) gef.	149,0 145,7	129,9 128,7	159,1 156,2	163,7 161,0	159,8 156,2
3 In das Amid überführ- te Menge Calcium	mat %	1,962 95,0	1,763 97,9	2,116 95,9	2,184 96,2	1,950 96,4
4 Nach der Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit HCl gefundene Menge Ca in mat		2,00	-	-	-	-
5 Nach der Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit HCl gefun- dene Menge NH_3 in mmol	theor. gef.	3,924 4,001	-	-	-	-

(1) Unter der theoretischen $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ -Menge ist die aus dem eingewogenen Rohcalcium berechnete zu verstehen, und zwar unter der Annahme, daß das verwendete Calcium keine Verunreinigungen enthält.

III. Das Röntgendiagramm des Calciumamids und seine Indizierung

Tabelle 14 enthält das Debyeogramm des Calciumamids. Die angegebenen d-Werte sind Mittelwerte aus drei ausgewerteten Diagrammen. Das Diagramm ließ sich mit Hilfe der Kurven von SCHWARZ und SUMMA³⁰⁾ hexagonal indizieren. Diese Indizierung wurde rechnerisch überprüft. Für die Gitterkonstanten ergab die Rechnung: $a=5,95\text{\AA}$, $c=10,28\text{\AA}$.

Tabelle 14

$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$			
$d(\text{\AA})_{\text{beob.}}$	$d(\text{\AA})_{\text{ber.}}$	hkl	I(1)
5,15	5,15	010	ss
4,61	4,61	011	st
2,85	2,86	111	st
2,58	2,57	200	ss
		112	ss
2,25	2,24	113	s
2,019	2,055	023	s
1,918	1,912	211	s
1,822	1,816	212	ss
1,556	1,552	124	s
1,493	1,486	220	m
1,424	1,428	222	ss
		130	ss
1,292	1,288	224	ss
		040	ss
1,187	1,182	230	ss
1,156	1,151	232	st
1,055	1,068	143	st

(1) Siehe Anmerkung (1) zu Tabelle 11, S. 50.

IV. Die thermische Zersetzung von Calciumamid zu Calciumimid

Calciumamid wurde in einer geschlossenen Apparatur im Laufe von etwa 24 Std. auf 400°C erhitzt und 24 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das hierbei entwickelte Gas analysiert. Es bestand aus Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff war 3 : 1; diese Gase wurden also durch den thermischen NH_3 -Zerfall gebildet. Die entwickelte NH_3 -Menge zeigte, daß nur etwa 55 % des eingesetzten Calciumamids in Calciumimid übergegangen waren (vgl. Tab. 15, S. 61, Reihe 3).

Die Substanz wurde nun 24 Std. auf 500°C erhitzt. Dann wurden wieder Menge und Zusammensetzung des entwickelten Gases bestimmt. Das Gas bestand wiederum aus Ammoniak und dessen Zersetzungsprodukten. Etwa 83 % des Calciumamids waren in Calciumimid übergegangen (vgl. Tab. 15, S. 61, Reihe 4).

Die Substanz wurde nun noch dreimal 24 Std. lang auf 500°C erhitzt. Jeweils wurde die Menge des entwickelten Gases festgestellt. Diese Gase enthielten kein Ammoniak, denn in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kältefalle wurde kein Gas zurückgehalten. Die gasanalytische Untersuchung der mit Hilfe der Töplerpumpe gesammelten permanenten Gase war wegen ihrer geringen Menge nicht möglich. Die Zusammensetzung des Gases, das beim Erhitzen von Calciumamid von 400° auf 500°C entwickelt wurde, zeigt, daß beim Erhitzen von Calciumamid nur NH_3 und dessen Zerfallsprodukte entwickelt werden. Deshalb kann es sich bei den kleinen Gas Mengen, die durch Fortsetzung des Erhitzens von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ auf 500°C entwickelt wurden, nur um Wasserstoff und Stickstoff handeln, die durch thermischen NH_3 -Zerfall gebildet wurden. Aus den entwickelten kleinen Gasmen-

gen konnten deshalb die ihnen entsprechenden NH_3 -Mengen berechnet werden. Es ergab sich eine etwa 98%ige Zersetzung des eingesetzten Calciumamids zum Calciumimid (vgl. Tab. 15. S. 61, Reihe 6-7). Die gefundene Gewichtsabnahme entsprach der aus der beim Erhitzen entwickelten Gasmenge berechneten (vgl. Tab. 15, S. 61, Reihe 6,8).

Von dem Calciumimid wurde das Debyeogramm aufgenommen (vgl. Tab. 12, S. 51).

Zur Weiterverarbeitung wurde Calciumimid folgendermaßen hergestellt. Calciumamid wurde 3 Tage lang auf 500°C erhitzt und von Zeit zu Zeit das entwickelte Gas bis auf etwa 1 Torr abgepumpt. Aus der hierbei eingetretenen Gewichtsabnahme wurde eine etwa 98%ige Umwandlung des Calciumamids in das Calciumimid berechnet (vgl. Tab. 15, S. 61, Präparat c, Reihe 7-8).

Tabelle 15

	Präparat		b	c(1)
1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	1,801	2,206
2	Eingesetzte Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol	1,763	2,116
3	Zwischen 200° und 400°C entwickelte Menge NH_3 bzw. zerfallene Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol(2) %	0,962 54,6	-
4	Zwischen 400° und 500°C entwickelte Menge NH_3 bzw. zerfallene Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol(2) %	0,499 28,3	-
5	Bei dreimaligem Fortsetzen des Erhitzens auf 500°C entwickelte Menge NH_3	mmol(2) %	0,271 15,4	-
6	Insgesamt entwickelte Menge NH_3	mmol(2)	1,732	-
7	Zerfallene Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ bzw. gebildete Menge CaNH	mmol %	1,732 98,2	2,07 97,8
8	Gewichtsverlust	theor.(3) gef.	29,5 31,9	- 35,2

- (1) Diese Spalte bezieht sich auf das Experiment, bei dem Calciumamid 3 Tage lang auf 500°C erhitzt, das entwickelte Gas von Zeit zu Zeit abgepumpt und aus der hierbei eingetretenen Gewichtsabnahme die gebildete CaNH -Menge berechnet wurde.
- (2) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.
- (3) Unter dem theoretischen Gewichtsverlust ist der aus der beim Erhitzen entwickelten NH_3 -Menge berechnete zu verstehen.

V. Die Reaktion einer Mischung von Calciumamid und Germanium beim Erhitzen auf 500°C

Calciumamid wurde nach dem im II. Abschnitt angegebenen Verfahren hergestellt. Aus dem Reaktionsgefäß mit dem Amid wurde unter Hindurchleiten von Stickstoff der Platinkontakt entfernt und eine dem eingesetzten Calciumamid äquivalente Germaniummenge zugefügt. Durch Schütteln des evakuierten und gewogenen Gefäßes wurden Amid und Germanium vermischt. Da etwas Substanz bei der Herausnahme des Platinnetzes verlorenging, lag ein geringer Germaniumüberschuß (4,3 %), bezogen auf das vorhandene Amid vor (vgl. Tab. 16, S. 66, Reihe 3-4).

Diese Mischung wurde in einer geschlossenen Apparatur im Laufe von 10 Tagen von 150° auf 350°C erhitzt, wobei sich nur Ammoniak entwickelte. Das Ammoniak stammt aus dem von HARTMANN, FRÖHLICH und EBERT (l.c.) entdeckten Calciumamidzerfall zu Calciumimid. Bis 350°C erfolgt also noch nicht die erwartete, unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Reaktion von Calciumamid mit Germanium unter CaGeN_2 -Bildung gemäß Gleichung (9).

Nach Entfernung des Ammoniaks wurde im Laufe von 8 Tagen von 350° auf 500°C erhitzt, die beim Erhitzen eingetretene Gewichtsabnahme bestimmt und das über dem Bodenkörper stehende Gas analysiert. Das zwischen 350° und 500°C entwickelte Gas besteht aus Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff. Wie sich bei Kontrollversuchen der thermischen Zersetzung des Calciumamids in dem verwendeten Reaktionsgefäß zeigte, beginnt oberhalb 350°C der thermische Zerfall des beim Erhitzen entwickelten Ammoniaks. Das gefundene Wasserstoff-Stickstoffverhältnis ist

größer als 3 : 1. Der entwickelte Wasserstoff kann also nicht nur aus der thermischen Zersetzung des durch den Calciumamidzerfall gebildeten Ammoniakts stammen. Da Germanium und Ammoniak nach JOHNSON³¹⁾ und eigenen Versuchen bei 500°C noch nicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Germaniumnitrid Ge_3N_4 reagieren, kommt als Ursache für die über das Wasserstoff-Stickstoffverhältnis von 3 : 1 hinausgehende Wasserstoffmenge nur die Reaktion zwischen Calciumamid und Germanium in Frage.

Die beim Erhitzen gebildete Substanz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der säureunlösliche Rückstand abfiltriert und aus der sauren Lösung der noch in der Substanz befindliche Stickstoff, das mit dem Calciumamid in Reaktion getretene Germanium und das Calcium bestimmt. Der säureunlösliche Rückstand besteht nur aus nicht mit dem Calciumamid in Reaktion getretenem, analytisch und röntgenographisch identifiziertem, elementarem Germanium.

Wie im ersten Teil dieser Arbeit (vgl. S. 22) gezeigt wurde, reagiert Calciumamid mit Germanium gemäß der Gleichung



In Übereinstimmung hiermit verhält sich auch bei der Umsetzung von präparativ hergestelltem Calciumamid mit aus Germaniumdioxid durch Reduktion gewonnenem Germanium der Wasserstoff, dessen Entstehung nicht durch thermische Zersetzung des aus dem Calciumzerfall stammenden Ammoniakts zu erklären ist, zu dem analytisch bestimmten, mit dem Calciumamid in Reaktion getretenen Germanium wie 2 : 1 (vgl. Tab. 16, S. 66, Reihe 13).

Wie sich aus der Menge des beim Erhitzen auf 500°C entwickel-

ten Ammoniaks unter Berücksichtigung des thermisch zerfallenen bzw. aus der Menge des in der beim Erhitzen gebildeten Substanz enthaltenen Stickstoffs ergibt, muß in dieser Substanz außer CaGeN_2 und Calciumimid auch noch Calciumamid enthalten sein. Das Vorliegen von unzersetztem Calciumamid nach dessen Erhitzen auf 500°C steht, worauf schon auf Seite 27 hingewiesen wurde, im Gegensatz zu den Angaben von HARTMANN, FRÖHLICH und EBERT (l.c.).

Das Debyeogramm der beim Erhitzen der Calciumamid-Germanium-Mischung auf 500°C erhaltenen Substanz zeigt die Linien des Calciumimids und des Germaniums (vgl. Tab. 18, S. 73).

Auf Grund dieser Ergebnisse spielen sich beim Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Calciumamid und Germanium von Zimmertemperatur auf 500°C folgende Vorgänge ab: Ein Teil des Calciumamids (37,4 Mol-%) reagiert mit dem Germanium unter Bildung von CaGeN_2 gemäß Gleichung (9), ein anderer Teil (42,2 Mol-%) geht unter Ammoniakabspaltung in Calciumimid über. Das restliche Calciumamid liegt nach dem Erhitzen unverändert vor (vgl. Tab. 16, S. 66, Reihe 12, 10).

Man beobachtet also die gleichen Erscheinungen wie bei der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " im Temperaturbereich von 140° bis 500°C . Die bei der thermischen Zersetzung von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " auftretende Reaktion zwischen Calciumamid und Germanium und die Umsetzung von präparativ hergestelltem Calciumamid mit aus GeO_2 durch Reduktion bei 600°C gewonnenem Germanium unterscheiden sich durch die Temperatur des Reaktionsbeginns und den Prozentsatz des umgesetzten Calciumamids. Die Gründe für den im Vergleich zur thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " geringeren Umsatz sind im wesentlichen in der

höheren Dispersität des dort bei 140°C aus dem Ausgangskörper gleichzeitig nebeneinander entstehenden Calciumamids und Germaniums zu suchen (vgl. S. 29).

Tabelle 16

1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	2,270
2	Gebildete Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol	2,184
3	Nach Herausnahme des Pt-Kontaktes noch vorhandene Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol(1)	2,061
4	Zugefügte Menge Ge	mat	2,15
5	Bis 350°C entwickelte Menge NH_3	mmol	0,350
6	Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 350°C in mg	theor.(2) gef.	6,0 6,8
7	Zwischen 350° und 500°C entwickelte Menge NH_3	mmol(3)	0,519
8	Zwischen 350° und 500°C entwickelte Menge H_2	mmol	1,517
9	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 350° auf 500°C in mg	theor.(2) gef.	11,8 13,4
10	Insgesamt entwickelte Menge NH_3 bzw. gebildete Menge CaNH	mmol(3) %	0,869 42,2
11	Stickstoffgehalt der Substanz	mat	3,253
12	Ge in Lösung d. h. gebildete Menge CaGeN_2	mat(mmol) %	0,77 37,4
13	Verhältnis des entwickelten H_2 zu dem in Lösung befindlichen Ge		1,97
14	Gefundene Menge Ca	mat	2,03
15	Ge im Rückstand	mat	1,38
16	Gesamtmenge Ge	mat	2,15

- (1) Der hier angegebene Wert wurde aus dem beim Erhitzen entwickelten Ammoniak und dem Stickstoffgehalt der hierbei gebildeten Substanz berechnet.
- (2) Unter dem theoretischen Gewichtsverlust ist der aus Menge und Zusammensetzung des beim Erhitzen entwickelten Gases berechnete zu verstehen.
- (3) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.

VI. Erhitzen einer Mischung von Calciumimid und Germanium in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C.

Calciumimid wurde durch thermische Zersetzung von Calciumamid hergestellt (vgl. S. 59) und, wie auf Seite 62 beschrieben, mit einer dem eingesetzten Calciumimid äquivalenten Germaniummenge vermischt. Nach mehrtägigem Erhitzen dieser Mischung auf 500°C ist keine Gasentwicklung festzustellen; Calciumimid reagiert also nicht mit Germanium. Die Mischung wurde nun in Gegenwart einer bekannten NH_3 -Menge unter einem Anfangsdruck von etwa 700 Torr in der Apparatur in 8 Tagen von 350° auf 500°C erhitzt. Anschließend wurden die auf Seite 14 angegebenen Untersuchungen ausgeführt.

Während des Erhitzens nimmt die Menge des eingesetzten Ammoniaks ab; gleichzeitig erfolgt eine beträchtliche Gewichtszunahme des Bodenkörpers. Das Verhältnis des beim Erhitzen entstehenden Wasserstoffs zu dem ebenfalls gebildeten Stickstoff ist größer als 3 : 1, weist also auf eine chemische Reaktion im Bodenkörper hin. Das Verhältnis des Wasserstoffs, dessen Entstehung nicht durch thermische Zersetzung des eingesetzten Ammoniaks zu erklären ist, zu dem in chemische Reaktion getretenen Germanium, bestimmt aus der bei der Zersetzung des Bodenkörpers mit Säure erhaltenen Lösung, beträgt wieder 2 : 1.

Wie eigene Versuche ergaben, bildet sich beim Erhitzen von Calciumimid in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C teilweise Calciumamid zurück.

Die erwähnten Ergebnisse führten zu folgender Deutung der sich beim Erhitzen einer Mischung von Calciumimid und Germanium in Gegenwart von Ammoniak abspielenden Vorgänge: Ein Teil des

Calciumimide (60,4 Mol-%) bildet mit dem überstehenden Ammoniak Calciumamid zurück und ein aus der Menge des in chemische Reaktion getretenen Germaniums bekannter Teil dieses Amids (72,2 Mol-%) reagiert mit dem zugemischtem Germanium unter CaGeN_2 -Bildung. Die beim Erhitzen eingetretene Gewichtszunahme entspricht derjenigen, die man aus der Abnahme des eingesetzten Ammoniaks unter Zugrundelegung des angegebenen Reaktionsverlaufes berechnet.

Die CaGeN_2 -Ausbeute beträgt, bezogen auf die eingesetzte Calciumimidmenge, wie bei der Umsetzung von präparativ hergestelltem Calciumamid und Germanium etwa 40 %. Deshalb wurde auf die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse verzichtet.

VII. Erhitzen einer Mischung von Calciumamid und Germanium auf 950°C

Calciumamid wurde mit der äquivalenten Germaniummenge vermischt (vgl. S. 62), diese Mischung im Laufe von 8 Tagen von 350° auf 500°C erhitzt, anschließend die hierbei eingetretene Gewichtsabnahme bestimmt und das entwickelte Gas analysiert. Aus der entwickelten Wasserstoffmenge wurde unter Berücksichtigung des aus dem thermischen NH_3 -Zerfall stammenden Wasserstoffs die Menge des beim Erhitzen auf 500°C gebildeten CaGeN_2 berechnet (vgl. Tab. 17, S. 72, Reihe 5,8).

Beim Erhitzen einer aus " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " hergestellten Mischung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ge}$ auf 950°C entsteht ein Gemisch von CaGe , CaNH und Ge (vgl. S. 36). Beim Erhitzen von präparativ hergestelltem Calciumamid und aus GeO_2 durch Reduktion gewonnenem Germanium ist natürlich das gleiche Verhalten zu erwarten.

Zur Bestätigung hierfür wurde wie bei der thermischen Zersetzung des " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " vorgegangen. Es wurde also die nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegende Mischung von CaGeN_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, CaNH und Ge zunächst im Laufe von 5 Tagen von 500° auf 600°C erhitzt. Im Laufe von einigen Stunden wurde dann von 600° auf 950°C erhitzt, diese Temperatur 24 Stunden beibehalten, die beim Erhitzen von 500° auf 950°C eingetretene Gewichtsabnahme bestimmt und das entwickelte, aus Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Gas analysiert (vgl. Tab. 17, S. 72, Reihe 9-11).

Wenn sich beim Erhitzen einer Mischung von präparativ hergestelltem Calciumamid und Germanium bzw. von " $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ " zwischen 500° und 950°C die gleichen Vorgänge abspielen, dann

muß der Stickstoff, dessen Entstehung nicht durch thermische Zersetzung des durch den Calciumamidzerfall gebildeten NH_3 zu erklären ist, aus der Zersetzung der nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegenden, bekannten CaGeN_2 -Menge stammen. Die entwickelte Stickstoffmenge war etwas kleiner (vgl. S. 36), als man auf Grund der bei 500°C vorliegenden CaGeN_2 -Menge erwarten sollte (vgl. Tab. 17, S. 72, Reihe 10).

Das Röntgendiagramm der beim Erhitzen der Calciumamid-Germanium-Mischung auf 950°C erhaltenen Substanz zeigt die Linien des Calciumgermanids, des Calciumimids und des Germaniums (vgl. Tab. 18, S. 73).

Tabelle 17

1	Eingewogene Menge Rohcalcium	mat	2,023
2	Gebildete Menge $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$	mmol	1,950
3	Zugefügte Menge Ge	mat	2,01
4	Bis 500°C entwickelte Menge NH_3	mmol(1)	0,661
5	Bis 500°C entwickelte Menge H_2	mmol	1,242
6	Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 500°C in mg	theor.(2) gef.	13,8 14,1
7	Nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegende Menge CaNH	mmol	0,661
8	Nach dem Erhitzen auf 500°C vorliegende Menge CaGeN_2	mmol	0,621
9	Zwischen 500° und 950°C entwickelte Menge NH_3	mmol(1)	0,468
10	Zwischen 500° und 950°C entwickelte Menge N_2 in mmol	theor. gef.	0,621 0,597
11	Gewichtsverlust beim Erhitzen von 500° auf 950°C in mg	theor.(2) gef.	24,7 26,1

- (1) In dem hier angegebenen Wert ist das thermisch zerfallene Ammoniak enthalten.
- (2) Unter dem theoretischen Gewichtsverlust ist der aus Menge und Zusammensetzung des beim Erhitzen entwickelten Gases berechnete zu verstehen.
- (3) Der hier angegebene Wert wurde durch Subtraktion aus dem insgesamt zwischen 500° und 950°C entwickelten Stickstoff und dem durch thermische NH_3 -Zersetzung gebildeten Stickstoff berechnet.

VIII. Röntgenographische Untersuchung der beim Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Calciumamid und Germanium entstehenden Substanzen

Tabelle 18 enthält die Debyeogramme der beim Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Calciumamid und Germanium auf 500° bzw. 950°C erhaltenen Substanzen. Der Vergleich mit den in Tabelle 12, S. 51, angegebenen Diagrammen des Calciumimids und des Germaniums zeigt, daß das Diagramm der beim Erhitzen auf 500°C erhaltenen Substanz nur die Linien des Calciumimids und des Germaniums enthält. Das Diagramm der beim Erhitzen der Calciumamid-Germanium-Mischung auf 950°C erhaltenen Substanz zeigt die Linien des Calciumgermanids, des Germaniums und des Calciumimids (vgl. Tab. 12, S. 51).

Tabelle 18

Ca(NH ₂) ₂ + Ge auf 500°C (CaNH + Ge)		Ca(NH ₂) ₂ + Ge auf 950°C (CaGe + CaNH + Ge)	
d(Å)	I(1)	d(Å)	I(1)
3,25	sst (Ge)	5,42	s (CaGe)
2,97	s (CaNH)	4,22	st (CaGe)
2,57	m (CaNH)	3,25	sst (CaGe + Ge)
2,00	st (Ge)	2,89	sst (CaGe)
1,822	m (CaNH)	2,71	s (CaGe)
1,712	st (Ge)	2,57	m (CaNH)
1,554	s (CaNH)	2,32	st (CaGe)
1,488	s (CaNH)	2,27	ss (CaGe)
1,420	m (Ge)	2,21	s (CaGe)
1,304	m (Ge)	2,00	sst (CaGe + Ge)
1,161	st (Ge)	1,822	s (CaNH)
1,094	m (Ge)	1,757	ss (CaGe)
		1,712	st (Ge)
		1,647	s (CaGe)
		1,614	s (CaGe)
		1,556	s (CaNH)
		1,438	s (Ge)
		1,303	st (Ge)

(1) Siehe Anmerkung (1) zu Tabelle 11, S. 50.

Zusammenfassung

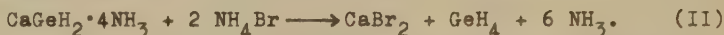
=====

1) Durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Calcium mit der äquivalenten Menge GeH_4 wurde das Tetraammoniakat des Calciumdihydrogengermanids $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ als weißes Pulver erhalten gemäß



Die Zusammensetzung des gebildeten Körpers wurde durch die bei der Reaktion entwickelte Wasserstoffmenge, durch die nach dem Abdampfen des NH_3 bestimmte Gewichtszunahme bei der Reaktion und die Germaniumanalyse des Rückstandes der thermischen Zersetzung festgestellt.

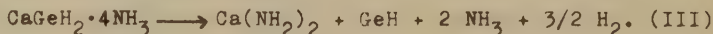
In flüssigem Ammoniak zersetzt sich das $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ durch NH_4Br -Zugabe gemäß



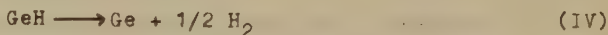
Ein isothermer Abbau des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bei 0°C ist nicht durchführbar, da sich die Substanz bereits bei dieser Temperatur unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung zersetzt.

2) Durch Analyse der beim Erhitzen entwickelten Gase, durch Bestimmung von Stickstoff, Calcium und Germanium im Bodenkörper sowie durch röntgenographische Untersuchungen wurde für die thermische Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ folgender Reaktionsablauf bewiesen:

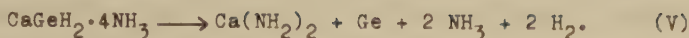
Von etwa 0° bis etwa 80°C :



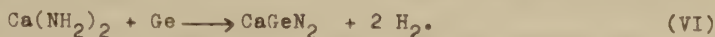
Von etwa 80° bis 140°C :



Von etwa 0° bis 140°C:



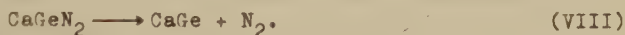
Von 140° bis 500°C:



Oberhalb 200°C:



Von etwa 500° bis etwa 1000°C:



Das gemäß Gl. (III) entstehende, braune GeH wurde nach dem Ansäuern des Bodenkörpers mit verd. Salzsäure abfiltriert und nach der thermischen Zersetzung bei 500°C durch die hierbei entwickelte H₂-Menge und die Germaniumanalyse des Zersetzungsrückstandes identifiziert.

Beim Ansäuern des auf 140°C erhitzten CaGeH₂·4NH₃ entsteht ein schwarzer, säureunlöslicher, aus elementarem, röntgenamorphem Germanium bestehender Rückstand. Erst das Röntgendiagramm des auf 500°C erhitzten, gewichtskonstant gebliebenen Rückstandes zeigt die Linien des Germaniums.

Das Debyeogramm der beim Erhitzen des CaGeH₂·4NH₃ auf 140°C erhaltenen Substanz zeigt infolge der Anwesenheit des röntgenamorphen Ge keine Reflexe. Dagegen enthält die Pulveraufnahme der Substanz, die man bei langsamem Erhitzen der aus CaGeH₂·4NH₃ nach Gl. (V) erhaltenen Mischung von Calciumamid und Germanium in Gegenwart von Ammoniak auf 500°C erhält, die Linien des Ca(NH₂)₂.

Beim Erhitzen der nach Gl. (V) erhaltenen äquimolekularen Mischung von Ca(NH₂)₂ und Ge auf 350°C reagieren etwa 40 Mol-% des eingesetzten Ca(NH₂)₂ bzw. Ge unter Bildung von CaGeN₂

gemäß Gl. (VI). Etwa 22 Mol-% des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zerfallen unter Bildung von Calciumimid nach Gl. (VII). Das restliche $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und das restliche Ge liegen nach dem Erhitzen unverändert vor. Das unter Bildung von CaGeN_2 in Reaktion getretene Germanium geht beim Ansäuern des erhitzten Bodenkörpers mit der Oxidationszahl +4 in Lösung. Durch Erhitzen auf 500°C läßt sich die CaGeN_2 -Ausbeute auf etwa 66 Mol-% steigern. Etwa 18 Mol-% des $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ gehen in CaNH über. Durch Zugabe von NH_3 in die Apparatur unter einem Anfangsdruck von etwa 500 Torr läßt sich zwar der thermische $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ -Zerfall nach Gl. (VII) unterdrücken aber die CaGeN_2 -Ausbeute nicht steigern.

Es werden Gründe für die Begrenzung der CaGeN_2 -Ausbeute auf rund 66 % des eingesetzten Ge diskutiert.

3) Ein äquivalentes Gemisch von präparativ hergestelltem Calciumamid und aus Germaniumdioxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 600°C gewonnenem Germanium reagiert erst oberhalb 350°C unter CaGeN_2 -Bildung. Der Grund für die im Gegensatz zur thermischen Zersetzung des $\text{CaGeH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ erst oberhalb 350°C einsetzende CaGeN_2 -Bildung ist in der Verwendung von gut durchkristallisierten und damit für eine Reaktion im festen Zustand wenig geeigneten Ausgangsmaterialien zu suchen. Beim Erhitzen dieses $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit Ge aus GeO_2 von 350° auf 500°C entsteht CaGeN_2 nur zu etwa 40 Mol-%. Etwa die gleiche CaGeN_2 -Ausbeute erhält man beim Erhitzen von Calciumimid, hergestellt durch thermische Zersetzung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, und Ge aus GeO_2 auf 500°C in Gegenwart von NH_3 . Das CaNH bildet zum Teil mit dem überstehenden NH_3 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ zurück, das dann gemäß Gl. (VI) in Reaktion tritt.

Ein Röntgendiagramm des CaGeN_2 läßt sich nicht erhalten.

4) Oberhalb 500°C findet keine CaGeN_2 -Bildung mehr statt; das CaGeN_2 zerfällt vielmehr gemäß Gl. (VIII). Nach dem Erhitzen auf 950°C liegt ein Gemisch von CaGe , CaNH und Ge vor. Die Komponenten dieses Gemisches lassen sich röntgenographisch identifizieren.

5) Es wird ein Verfahren zur quantitativen Darstellung von Calciumamid in flüssigem Ammoniak angegeben.

6) Das Debyeogramm des Calciumamids ließ sich hexagonal indizieren. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu $a = 5,95 \text{ \AA}$ und $c = 10,28 \text{ \AA}$.

Literaturverzeichnis

- 1) A. Joannis, Compt. rend. 119 (1894), 557-9.
A. Joannis, Ann. Chim. Phys. (8) 7 (1906), 101-7.
- 2) C. A. Kraus und E. S. Carney, J. Am. Soc. 56 (1934), 765-8.
- 3) G. K. Teal und C. A. Kraus, J. Am. Soc. 72 (1950), 4707.
- 4) L. M. Dennis und N. A. Skow, J. Am. Soc. 52 (1930),
2369-72.
- 5) E. Hohmann, Z. anorg. Ch. 257 (1948), 121-2.
- 6) P. Royen und R. Schwarz, Z. anorg. Ch. 211 (1933), 412-22.
P. Royen und R. Schwarz, Z. anorg. Ch. 215 (1933),
295-309.
- 7) H. Hartmann, H. J. Fröhlich und F. Ebert, Z. anorg. Ch.
218 (1934), 187-9.
- 8) L. Wöhler, Z. Elektroch. 32 (1926), 420-3.
- 9) H. H. Franck und V. Louis, Z. anorg. Ch. 242 (1939),
133-6.
- 10) J. Lang, Ann. Chim. (13) 1 (1956), 745-55.
- 11) P. Eckerlin, Fortschr. Mineral. 39 (1961), 334.
- 12) W. C. Pernelius und F. W. Bergstrom, J. phys. Chem. 35
(1931), 747, 753.
- 13) G. W. Watt und T. E. Moore, J. Am. Soc. 70 (1948), 1197-8.
- 14) E. Zintl und O. Kohn, Ber. 61 (1928), 195.
- 15) E. Zintl, J. Gouboux und W. Dullenkopf, Z. phys. Ch. (A)
154 (1931), 23-4.
- 16) G. Wilhelmi, Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1956).

- 17) H. J. Emeleus und E. R. Gardner, J. chem. Soc. (London) (1938), 1901.
- 18) E. B. Johnson und L. Dennis, J. Am. Soc. 47 (1925), 791-2.
- 19) P. Royen, Z. anorg. Ch. 235 (1938), 335.
- 20) W. Freundlich und M. Bichara, Bl. Soc. chim. (1959), 711.
- 21) M. W. Straumanis und E. Z. Aka, J. appl. Phys. 23 (1952), 330.
- 22) G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. 114 (1920), 171-3.
- 23) W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. 114 (1920), 261.
- 24) A. Guntz und F. Benoit, Ann. Chim. (9) 20 (1923), 21.
- 25) I. W. Gosstunskaja und B. A. Kasanski, J. allg. Chem. (Moskau) 25 (87) (1955), 1995-2001.
- 26) C. A. Kraus und C. B. Hurd, J. Am. Soc. 45 (1923), 2559.
- 27) R. Juza und K. Opp, Z. anorg. Ch. 266 (1951), 313-24.
R. Juza, H. Weber und K. Opp, Z. anorg. Ch. 284 (1956), 73-82.
R. Juza und H. Liedtke, Z. anorg. Ch. 290 (1957), 205-8.
R. Juza und A. Mehne, Z. anorg. Ch. 299 (1959), 33-40.
- 28) J. Jander und E. Schmid, Z. anorg. Ch. 292 (1957), 187-8.
- 29) D. T. Hurd, An introduction to the chemistry of the hydrides, New York - London (1952), 42.
- 30) H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, R. Oldenbourg, München (1959), 237-40.
- 31) W. C. Johnson, J. Am. Soc. 52 (1930), 5160-5.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Paul R O Y E N ,
unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit sowie für die mir vielfach zuteil gewordene verständnisvolle Förderung.

Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e. V.) und der Unterharzer Berg und Hütten GmbH für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Lebenslauf

Am 7. März 1930 wurde ich in Frankfurt am Main-Höchst als Sohn des Elektrovorarbeiters Franz Wilhelmi und seiner Ehefrau Margarete, geb. Hucke geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule trat ich an Ostern 1940 in die damalige Oberschule für Jungen in Frankfurt-Höchst ein. Nach etwa einjähriger, kriegsbedingter Unterbrechung besuchte ich ab März 1946 das Leibniz-Realgymnasium in Frankfurt-Höchst und legte dort im September 1949 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1950 begann ich an der Universität in Mainz das Studium der Chemie, das ich ab Wintersemester 1950/51 an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main fortsetzte. Im Juli 1953 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Mai 1956 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Royen fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie von Juni bis Dezember 1956 eine Diplomarbeit "Über die Umsetzung von Lithium mit Phosphorwasserstoff und Phosphor in flüssigem Ammoniak" an.

Im Juli 1958 schloß ich mit Fräulein Gesina Machens die Ehe.

Von Januar 1957 bis September 1960 war ich im Institut für Anorganische Chemie als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt. Seit Oktober 1960 bin ich im gleichen Institut mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten beauftragt.

Von Januar 1957 bis zum Sommersemester 1961 führte ich die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen aus.

